

Q. AN-33



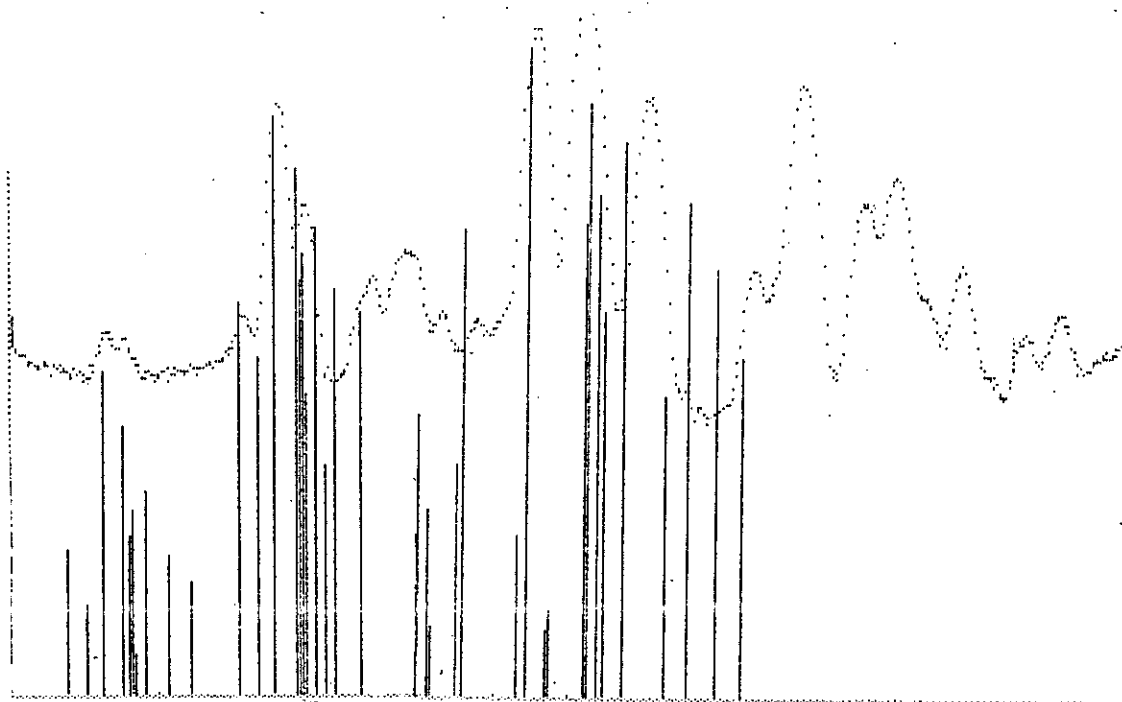
UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

Tema: Análise de Espectros de Lepidolites Obtidos por Fluorescência de Raios X Usando a Radiação do Síncrotrão.



Autor: Arão João Manhique

Maputo, Novembro de 1997

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

Tema: Análise de Espectros de Lepidolites Obtidos por Fluorescência de Raios X Usando a Radiação do Sincrotrão.

Autor: Arão João Manhique

Supervisor: Doutora Fung Dai Kin

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E.....10-1.1.10.C.....
DATA.....13.07.1996.....
AQUISIÇÃO.....P+esta.....
COTA.....

Maputo, Novembro de 1997

DEDICATÓRIA

À memória de meu carinhoso Pai, à minha Mãe,
à GD, à DA e aos meus irmãos.

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

O presente trabalho de licenciatura foi elaborado pelo autor com base na bibliografia que se faz referência ao longo do texto.

Maputo, aos 13 de Novembro de 1997

O autor

Arão João Manhique
(Arão João Manhique)

AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos à minha Supervisora Prof. Doutora Fung Dai Kin, pela orientação, apoio e ensinamentos, sem os quais, julgo que não teria sido possível levar avante o meu trabalho.

O meu especial agradecimento ao Departamento de Geologia desta Faculdade que possibilitou o meu treinamento em AAS através da disponibilização do equipamento e pessoal para o efeito.

Ao Instituto Nacional de Geologia pelo apoio prestado durante a realização do presente trabalho.

Quero ainda, muito sinceramente manifestar a minha gratidão a todos os que directa ou indirectamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos os docentes do Departamento e não só, pelo tempo por eles dedicado à minha formação. O meu especial obrigado ao chefe do Departamento de Química, doutor Alberto Banze, pelo seu inestimável apoio moral,

A todos eles o meu sincero muito obrigado,

O autor

Resumo

O presente trabalho enquadra-se na tentativa do estabelecimento da composição das micas de Moçambique, como minerais componentes de pegmatitos, em curso no Departamento de Química da Faculdade de Ciências, financiado pela "Swedish Agency for Research Cooperation with Developing Countries" (SAREC), resultado do elevado interesse económico das mineralizações que ocorrem na região da Zambézia, província do centro-norte de Moçambique, proveniência das amostras aqui estudadas.

No presente trabalho apresenta-se a análise de espectros de lepidolites dos pegmatitos da Zambézia. A análise é feita com o programa informático Wapi, que aplica o princípio dos quadrados mínimos não lineares para calcular as áreas das riscas de fluorescência $K\alpha$ e $L\alpha$ após a desconvolução das riscas complexas e redução do fundo contínuo devido a radiação difusa e de travagem na amostra. Este cálculo é feito por comparação entre um espectro real da amostra, o registado, e o simulado pelo computador através da imposição de elementos. Neste programa a precisão do ajuste entre o espectro registado e o simulado é dada pelo critério χ^2 .

Faz-se também a descrição da identificação de elementos subvestigiais como o Ir, Pt e Hf por análise dos espectros obtidos por fluorescência de raios X, usando a radiação do sincrotrão (SXRF) para a excitação das amostras. São indicadas as interferências a ter em conta na detecção dos elementos Pt usando a linha $L\beta_2$, tendo em conta as interferências do Ta, Ir e W; Ir usando a linha $L\beta_2$ com interferências de Hf, Ge, W, Ta, Tl e Pt; e Hf usando a linha $L\alpha$, da qual se assinalam múltiplas interferências de Cu, Os, Ir e Gd.

Determina-se ainda, por espectrofotometria de absorção atómica (AAS*), os teores de Li, Na, Al, Si, K, Ca, Mn, Fe, Rb e Cs, destinados ao processamento informático. As amostras foram solubilizadas por ataque ácido com os ácidos HF-HNO₃-HClO₄ e as soluções obtidas em meio de HNO₃ 4N.

*Atomic Absorption Spectroscopy, termo em inglês

Índice

I.	Introdução	1
II	Objectivos	2
III	Metodologia	2
IV	Enquadramento geológico	3
	4.1 Situação geográfica	3
	4.2 Características gerais das micas	4
V	Métodos analíticos	5
	5.1 Fluorescência de raios X	6
	5.1.1 Raios X	6
	5.1.2 Espectro de raios X	7
	5.1.3 História do desenvolvimento da espectroscopia de raios X	9
	5.1.4 Excitação de raios X	10
	5.1.5 Detecção de raios X	11
	5.1.5.1 Detectores de gás	12
	5.1.5.2 Contador de cintilações	12
	5.1.5.3 Detectores semicondutores	13
	5.1.6 Distribuição da amplitude de impulsos	13
	5.1.7 Processadores de sinal e dispositivos de leitura	14
	5.1.8 Tipos de espectrómetros de fluorescência de raios X	14
	5.1.8.1 Espectrómetros de dispersão do comprimento de onda	14
	5.1.8.2 Espectrómetro de dispersão de energia	15
	5.1.8.3 Espectrómetros não dispersivos	16
	5.1.9 A análise por fluorescência de raios X	16
	5.1.10 Limites de detecção	17
	5.2 Espectrofotometria de absorção atómica	19
	5.2.1 Princípios teóricos	19
	5.2.1.1 A chama	19

	5.2.1.2 Atomização sem chama	20
	5.2.1.3 Atomização	21
VI	Parte Experimental	22
	6.1 Solubilização das amostras	22
	6.2 Material e reagentes	23
	6.2.1 Reagentes	23
	6.2.2 Aparelhagem	23
	6.2.3 Preparação do material	23
	6.3 Preparação de soluções	23
	6.4 Parâmetros Instrumentais	24
VII	Apresentação de resultados	25
	7.1 Curvas de calibração	25
VIII	Análise de espectros de raios X	32
	8.1 Análise do espectro de Pt	35
	8.2 Análise do espectro de Ir	39
	8.3 Análise do espectro de Hf	43
	8.4 Processamento informático para a obtenção das áreas correspondentes aos picos dos elementos presentes na amostra	47
	8.4.1 Discussão dos resultados do processamento informático	50
VIII	Conclusões	53
IX	Bibliografia	54

I Introdução

O presente trabalho está inserido no projecto de análise de materiais geológicos, minerais e rochas, particularmente de pegmatitos da Zambézia, em curso no Departamento de Química da Faculdade de Ciências, suportado financeiramente pela "Swedish Agency for Research Cooperation with Developing Countries" (SAREC).

A fluorescência de raios X (XRF¹) é um método largamente usado nas análises de materiais geológicos para a determinação quer de elementos maiores, como menores ou traços em rochas, minerais e materiais refractários. É um método de análise não destrutivo. Pode ser aplicado também na análise de elementos vestigiais e subvestigiais com o recurso a técnicas de excitação especiais [1-4].

Um dos maiores problemas das análises espectrofotométricas é a obtenção de um sinal que seja distinguível do ruído de fundo, quando se trata de análises de elementos que apresentem teores à volta dos ppb ou ainda inferiores. Na XRF o ruído é essencialmente causado pela interacção da radiação com a matéria devida a um intenso fluxo de fotões. Na XRF é possível a obtenção de um sinal desta natureza, com o recurso de técnicas de fontes de excitação especiais, como a radiação do sincrotrão ou o recurso a técnicas especiais como a reflexão total [1-4].

O registo dos espectros de raios X foi feito no "Laboratoire du Rayonnement Electromagnétique" (LURE) em Orsay (França), utilizando a linha D15 do anel DCI² (um anel de armazenamento), com o uso do detector de Si(Li) com um espectrómetro de dispersão de energias [3].

O presente trabalho pretende mostrar a aplicabilidade da XRF usando a radiação do sincrotrão na detecção de elementos subvestigiais em amostras geológicas, usando como exemplo a detecção de háfnio, irídio e platina.

¹X - Ray fluorescence, termo em inglês

²Dispositif de Collision sous Igloo

II Objectivos

Para o presente trabalho foram definidos os seguintes objectivos:

- análise dos espectros de lepidolites obtidos por fluorescência de raios X usando a radiação do sincrotrão, para a identificação de Ir, Pt e Hf;
- determinação de teores de Li, Na, Al, K, Ca, Mn, Fe, Rb e Cs, por espectrofotometria de absorção atómica usando a atomização por chama.

III Metodologia

A metodologia seguida no presente trabalho consistiu nas seguintes etapas:

1 Pesquisa bibliográfica

Consistiu na consulta bibliográfica com vista à familiarização com o método de XRF e inserção na problemática da análise de elementos vestigiais e sub-vestigiais pelos métodos instrumentais usuais. Na mesma altura procedeu-se a recolha de dados bibliográficos para a solubilização das amostras, numa primeira fase, com vista às determinações da matriz por AAS.

2 Parte experimental

Destinou-se primeiro à solubilização das amostras, seguida das determinações respectivas de elementos maiores por AAS, atomização por chama, usando o modelo "Varian Spectra AA Plus 20". Em simultâneo fez-se o treino de familiarização com o programa informático Wapi [1,3,5,6] para a análise de espectros de XRF das mesmas amostras.

IV Enquadramento geológico

4.1 Situação geográfica

Os pegmatitos, cujas micas são aqui estudadas, são provenientes da província centro-nortenha da Zambézia, mais concretamente dos distritos de Alto Molocué, Ile e Pebane, região que pertence à província geológica de Moçambique. Esta região localiza-se na parte sul da região móvel denominada "Mozambique belt" [7]. Os "mobil belt" são zonas estreitas que executam o movimento tectónico.

A figura 1 indica a localização desta região no mapa da República de Moçambique e na província da Zambézia em particular.

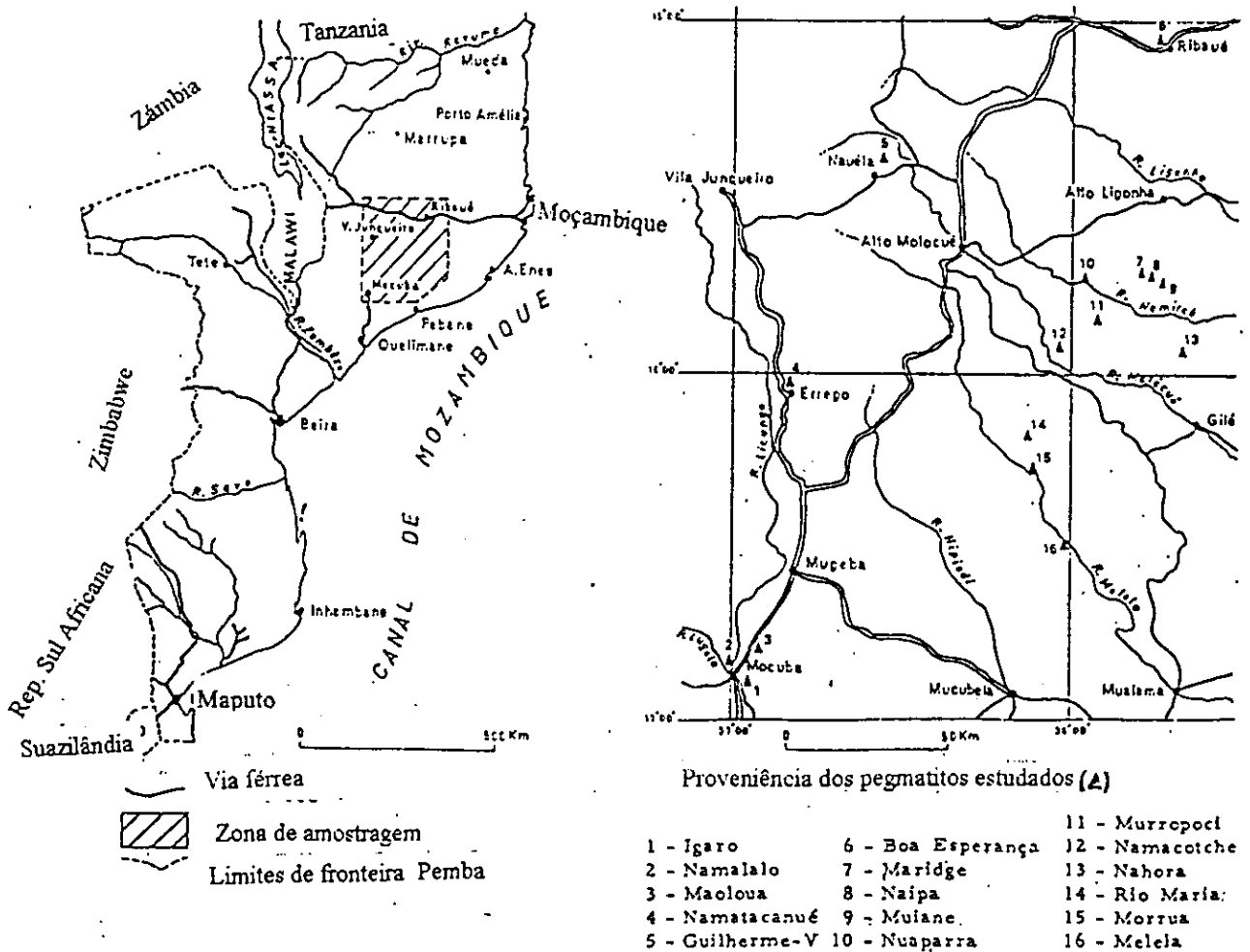


Figura 1. Localização dos pegmatitos estudados na província da Zambézia [7].

4.2 Características gerais das micas

As micas são um grupo de minerais de propriedades físicas similares, constituído por muscovites, biotites, flogopites, lepidolites e zinnwaldites. As lepidolites tal como as zinnwaldites são conhecidas como fontes de Li e por essa razão são economicamente importantes [8]. Pertencem à classe dos filossilicatos onde o elemento estrutural característico é composto por duas cadeias indefinidas, dando origem a duas folhas bidimensionais nas quais o tetraedro (SiO_4) compartilha três dos quatro átomos de oxigénio com o tetraedro vizinho. Estas folhas podem ser simples ou complexas, isto é, formadas por junções de sub-camadas semelhantes ou diferentes. Duas das sub-camadas tetraédricas são associadas de tal forma que os seus vértices livres tenham um par de átomos de Al e Li [7,8].

As lepidolites têm a seguinte fórmula: $\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_{2,3} (\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2$. Apresentam-se na forma de cristais monoclinicos usualmente em pequenas placas ou prismas com estrutura hexagonal em agregados grossos a finamente repartidos. A sua composição varia dependendo fundamentalmente das quantidades relativas de Al e Li no arranjo octaédrico. O átomo de K pode ser substituído por Na, Rb ou Cs [8].

As lepidolites ocorrem raramente, comparadas com outros minerais, são encontradas em pegmatitos, geralmente associadas a outros minerais de Li, tais como as turmalinas rosa e verde, amblygonites e espodumenas [8].

As lepidolites ocorrem, para além do nosso país, nos montes Urais, na antiga União Soviética, no Zimbabwe em Bikita, na Namíbia, na República Malgaxe e em muitas regiões dos EUA. São usadas no fabrico de vidro resistente ao calor e como fontes de Li, como já foi referenciado. O seu nome deriva da palavra grega³ que quer dizer escama [8,9].

³Lepidos (λεπίς, -ίδος)

V Métodos analíticos

A análise de materiais geológicos pode ser feita com auxílio de vários métodos de análise. A questão chave consiste na escolha de um método particular para a análise. A escolha de um método de análise depende fundamentalmente do objectivo da análise, ou seja, a finalidade dos dados analíticos.

Assim, na análise de materiais geológicos podem-se aplicar, entre outros, os seguintes métodos:

- Espectrografia de emissão - que consiste na excitação dos átomos dos elementos, sem no entanto atingir a ionização, com vista a obtenção do espectro de emissão do elemento metálico em estudo. O espectro é registado numa placa. A posição das riscas espectrais permite a identificação do elemento emissor e a sua intensidade (da risca) permite a quantificação do elemento. Este método usa fontes de excitação poderosas.
- Espectroscopia de emissão de chama - nesta técnica mede-se a intensidade da radiação característica emitida por um dado átomo, quando excitado.
- Espectroscopia de absorção atómica - consiste na absorção de radiação característica, emitida por uma fonte luminosa do elemento em análise, por átomos livres no estado fundamental.
- Análise por activação neutrónica - que consiste na obtenção de um isótopo radioactivo do elemento por irradiação de seu núcleo por partículas nucleares, usualmente neutrões. O isótopo radioactivo, assim induzido, emite radiação que é medida.
- Método colorimétrico de análise - que é baseado na absorção de energia radiante de um dado comprimento de onda por espécies moleculares.
- Fluorescência de raios X - basea-se na emissão de radiação X característica por um átomo de um elemento, quando excitado por um feixe de raios X primário. O feixe emitido é característico do elemento emissor e a intensidade da emissão é proporcional ao número de átomos excitados.
- ICP-MS⁴(plasma indutivamente acoplado - espectroscopia de massa) - consiste na obtenção de um espectro que resulta da conversão de componentes de uma amostra em

⁴Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, termos em inglês

iões de mobilidade elevada, usualmente positivos. O espectro de massa é o registo do número de iões das diferentes espécies. O seu número é característico da respectiva molécula. Nesta combinação a degradação dos componentes da amostra é obtida com o plasma inductivamente acoplado.

5.1 Fluorescência de raios X

Sempre que uma amostra é irradiada por uma radiação X de comprimento de onda suficientemente pequeno, 10^{-7} - 10^{-12} m [10], dá-se a produção de um espectro de raios X característicos, cuja intensidade é aproximadamente mil vezes menor que a do feixe de raios X obtido por excitação directa com um feixe de electrões.

Para a realização de determinações por este método deve-se dispor de uma fonte de raios X de grande intensidade, de detectores muito sensíveis e de um sistema óptico adequado. Neste método, é necessário avaliar o tempo de medição do espectro. Para isso, deve-se possuir um conhecimento prévio da intensidade do espectro. Com este fim, acumula-se no detector um certo número de quanta, com vista a uma suficiente redução do erro estatístico de medição. A sensibilidade do método depende da relação pico/radiação de fundo para as riscas espectrais. Os limites de detecção variam, actualmente, entre os $\mu\text{g.g}^{-1}$ a décimas de ng.g^{-1} dependendo do número atómico do elemento a analisar versus matriz, com o recurso a fontes de excitação como a radiação do sincrotrão [5].

5.1.1 Raios X

Os raios X são ondas electromagnéticas de um comprimento de onda curto. Foram descobertos por Wilhelm Roentgen em 1895 quando estudava os raios catódicos durante os seus estudos sobre o átomo. Hoje em dia as técnicas de análise baseadas nos raios X são aplicadas nos ramos da Geoquímica, Física, Química, Biologia, na Medicina e na Indústria, para a caracterização de materiais [10].

Os fótons de raios X são produzidos sempre que a excitação de um átomo conduz à remoção de um electrão de uma camada interior. O átomo regressa habitualmente ao estado fundamental por transferência de um electrão de camadas exteriores para a camada interior com lacuna com a emissão consequente de radiação electromagnética sob a forma de raios X, que é constituída por fótons altamente energéticos e de pequeno comprimento de onda, da ordem 10^{-7} - 10^{-12} m [10]. O ião formado pode, eventualmente, capturar um electrão [11-16].

Quando um raio monocromático de fótons de raios X atravessa uma amostra, três fenómenos básicos podem ocorrer, nomeadamente o espalhamento da radiação, a absorção ou a fluorescência. O espalhamento coerente de fótons pode sofrer uma interferência subsequente, que leva por sua vez à obtenção do máximo de difracção. Os ângulos nos quais ocorre a difracção máxima têm uma relação com os espaços entre os planos atómicos na rede cristalina e desta forma os raios X obtidos são usados para o estudo da estrutura de materiais sólidos. Esta constitui a base do método de difracção de raios X [11-16].

O outro método de raios X baseia-se no facto de os raios emitidos por um elemento excitado terem um comprimento de onda característico desse elemento e uma intensidade proporcional ao número de átomos excitados. Deste modo, os métodos de emissão são aplicáveis quer para análises qualitativas como quantitativas. Neste método quando a excitação electrónica é conseguida por irradiação da amostra com um feixe primário de raios X de menor comprimento de onda, então o método é designado de *análise por fluorescência de raios X* [11-16].

5.1.2 Espectro de raios X

Os espectros de raios X são bastante simples quando comparados com espectros de emissão na região do UV. Consistem de duas séries de riscas, a *série K* e a *série L*. A *série K* é composta de riscas de comprimentos de onda curtos, enquanto a *série L* é a das riscas de comprimentos de onda mais longos. Existem, no entanto, as linhas das séries M e N e assim por diante para elementos mais pesados. As riscas destas séries são de baixa intensidade e encontram pouca aplicação prática [15].

A figura 2 ilustra as riscas das séries K e L. A série K é produzida quando electrões de altas energias do cátodo removem electrões de orbitais próximas do núcleo do átomo alvo. A colisão resulta num ião excitado, o qual perde radiação na forma de electrões de orbitais externas que irão transitar para a orbital com lacuna [14, 15]. Por sua vez, as riscas L são resultado da transição de um electrão da camada L, por ejeção, resultado dum choque com um outro proveniente do cátodo ou da transição de um electrão L para o nível K acompanhada pela produção de um quantum de radiação X [15].

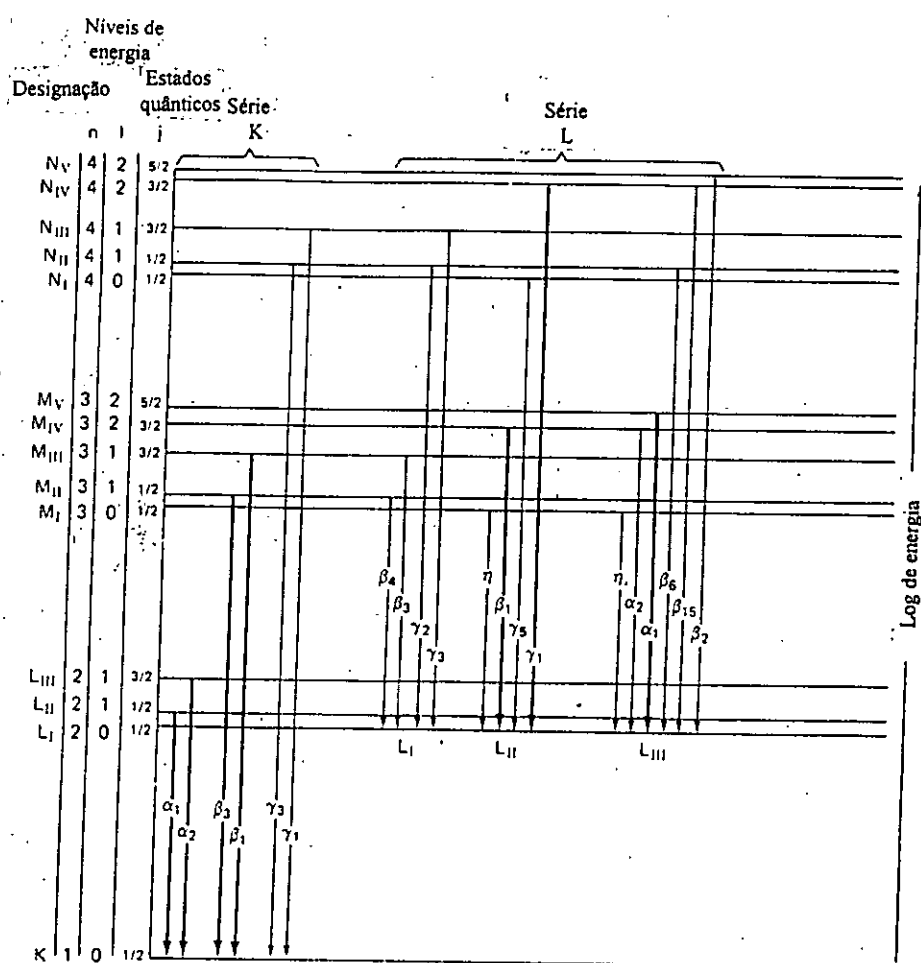


Figura 2. Níveis de energia das várias transições num espectro de raios X [15].

As transições representadas podem ser observadas em qualquer elemento. As energias entre os níveis estão na razão directa dos números atômicos, isto é, com o crescimento do número atômico, cresce também a diferença de energia entre os níveis. Com o crescimento do número

atômico aumenta a carga do núcleo, o que conduz a uma maior atracção dos electrões da camada K, logo, a radiação proveniente de uma transição nesta camada ocorrerá a um comprimento de onda curto e elevada energia, para elementos pesados. O efeito do aumento da carga nuclear também se reflecte no aumento da voltagem mínima requerida para a excitação do espectro de um elemento [15].

As riscas de comprimento de onda característico de raios X observadas são independentes da combinação química pois os electrões envolvidos não tomam parte nas ligações químicas [14].

5.1.3 História do desenvolvimento da espectroscopia de raios X

A primeira aplicação do método espectrométrico de raios-X remonta do clássico trabalho de Henry Moseley em 1912. Neste trabalho foi usado o tubo de raios catódicos como fonte primária de raios X, no qual a fonte de electrões era o ar residual no tubo, com o material em análise formando o alvo no tubo[11].

O método de XRF foi usado pela primeira vez na prática em 1928 por Glocker e Schreiber. O desenvolvimento da técnica dá-se principalmente com o trabalho de Freideman e Birks em meados dos anos 40 [11, 17].

O primeiro espectrómetro comercial data dos princípios de 1950 e, apesar de operar apenas em condições de leito de ar, estava preparado para realizar determinações qualitativas e quantitativas para todos os elementos com número atómico (Z) acima de 22 (Ti). Versões posteriores já permitiam o uso do leito de vácuo ou de hélio e assim se tornou possível estender o limite para números atómicos ainda mais baixos. Muitos dos espectrómetros modernos já permitem determinações de elementos de números atómicos inferiores até ao flúor, $Z = 9$, e com precauções especiais pode-se fazer determinações de elementos até ao carbono [11].

Por volta dos anos 70 introduz-se o detector de lítio e silício, Si(Li). Este detector dá uma resolução bastante alta e permite a separação de fotões de raios X provenientes de qualquer

amostra sem necessidade de recorrer a um cristal analisador relativamente ineficiente [11].

5.1.4 Excitação de raios X.

Existem várias formas de produção de raios X. O mais importante e mais antigo consiste no uso de tubo de raios X. O tubo de raios X é essencialmente um tubo de vácuo com um cátodo aquecido, o emissor de electrões, e um ânodo. Os electrões produzidos no cátodo sofrem uma aceleração por um campo eléctrico de alta voltagem, criado entre este e o ânodo. Como resultado do impacto dos electrões com o ânodo, o feixe de electrões é bruscamente travado e é emitido um espectro contínuo, "Bremsstrahlung", a radiação de travagem. A energia dos electrões é transferida, durante o impacto, para os átomos do ânodo [11,15]. Os raios X que são emitidos são característicos do material da janela de saída. Este método, no entanto, não é de grande aplicação nos métodos clássicos de fluorescência de raios X, devido principalmente à necessidade de se trabalhar sob alto vácuo e a problemas de dissipação de calor [11].

A fonte mais comum são os fotões de raios X. Esta fonte é usada como primário quer em sistemas de dispersão de energia como em sistemas de dispersão do comprimento de onda [11].

A fonte do protão e do sincrotrão oferecem uma vantagem por tornarem o método mais sensível e desta forma permitem uma larga aplicação do método [5,11,18].

A radiação do Sincrotrão como fonte de excitação de raios X

A radiação do sincrotrão é obtida por aceleração de partículas carregadas, electrões ou positrões, a velocidades relativísticas. A aceleração radial destas partículas é conseguida pela acção de campos magnéticos. Tangencialmente à órbita circular gera-se radiação electromagnética, caracterizada por uma energia crítica ou comprimento de onda, que corresponde ao valor médio do espectro assim produzido [18,19].

A radiação assim obtida apresenta características únicas, tais como:

- . Uma zona contínua de comprimentos de onda, desde o infravermelho até aos raios X, tendo a possibilidade de sintonização;
- . Brilho extremamente elevado. O brilho representa o fluxo por unidade de secção eficaz da fonte (mm^2) e por unidade de ângulo sólido de feixe (mrad);
- . Oferece a possibilidade de obtenção de radiação coerente na zona de raios X;
- . A dispersão angular é extremamente reduzida.
- . Radiação linearmente polarizada no plano de órbita e circular fora desse plano [5,18,19].

A potência emitida é normalmente quantificada pelo fluxo, que representa o número de fótons emitidos por unidade de tempo (segundos) num intervalo de 0.1% do comprimento de onda por unidade de ângulo sólido do feixe (mrad) e pelo brilho [18,19].

Para a excitação de raios X existem outras fontes igualmente aplicáveis com vista a redução de interferências, pois um dos grandes problemas que limitam a obtenção de bons limites de detecção em amostras pequenas é o elevado sinal de fundo devido ao espalhamento da radiação pelo material de suporte da amostra [11]. Uma das formas encontradas para contornar este problema consiste na utilização da reflexão total - fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF⁵) - esta é uma técnica relativamente nova para a determinação de elementos traço. A reflexão total é feita na superfície de um material reflector liso como o quartzo. É essencialmente uma técnica de dispersão de energias na qual o detector de Si(Li) é colocado próximo (cerca de 5mm) e directamente por cima da amostra [2,11].

5.1.5 Detecção de raios X

Antes os aparelhos de raios X usavam emulsões fotográficas para a detecção e medição da radiação. Por razões de conveniência, rapidez, exactidão e precisão os aparelhos modernos são, equipados com detectores que convertem a energia radiante num sinal eléctrico [15].

Um detector de raios X é um transdutor que realiza a conversão da energia do fóton de raios X

⁵Total- reflection X-ray Fluorescence Spectrometry, termo em inglês

em pulsos de voltagem [11]. Existem três tipos de transdutores: detectores de gás, contadores de cintilação e detectores semi-condutores [15].

Os detectores funcionam através de um processo de fotoionização no qual a interacção entre o fóton de raios X que entra e o material detector activo produz electrões. A corrente produzida por estes electrões é convertida num pulso de voltagem por um capacitor e um resistor, de tal modo que um pulso digital de voltagem é produzido por cada fóton de raios X incidente [15].

5.1.5.1 Detectores de gás

Quando a radiação X passa através de um gás inerte (Ar, Xe ou Kr), ocorrem interacções que produzem grande número de iões positivos no estado gasoso e electrões (pares iónicos) para cada quantum de raios X. Existem três tipos de detectores de raios X que se baseiam neste fenómeno.

- detector de câmara de ionização - é constituído por uma câmara com gás inerte. É pouco usado em XRF devido a sua baixa sensibilidade;
- contador proporcional - possui sensibilidade espectral aproximadamente análoga à do contador de Geiger, mas tem um tempo de resposta muito curto, cerca de 0.5µseg, e a sua resposta é linear para velocidades elevadas de contagem. A sua zona de aplicação atinge os 12Å. É indicado para os raios X de grande comprimento de onda [12,15];
- contador de Geiger - é constituído por um tubo cheio de argon com um halogénio como gás supressor. Opera na região entre 1200 - 1600V. A amplificação do gás é maior que 10^9 . Cada fóton produz uma avalanche de electrões e catiões; a corrente resultante é grande e relativamente fácil de ser medida. Possui um tempo morto de 50 a 200µs. O tempo morto representa o tempo limite superior de resposta do tubo [12,15].

5.1.5.2 Contador de cintilações

É o que possui menor tempo morto, 0.25 µs [12,15]. Quando a radiação incide numa substância fosforescente, produz-se luz visível através do fenómeno de luminescência. Actualmente usa-se o cristal cintilador de NaI activado com tálio. O feixe de luz produzido no cristal é transmitido

para o fotocátodo do tubo fotomultiplicador e é convertido em pulsos eléctricos que podem ser amplificados e contados. Aqui o número de fótons produzidos em cada feixe é aproximadamente proporcional à energia da radiação incidente [15].

5.1.5.3 Detectores semicondutores

São também chamados detectores de silício dopados com lítio ou germânio e consegue-se com eles uma excelente detecção. São preparados de modo a ter um volume sensível no qual a radiação irá deslocar electrões das suas órbitas.

Existem duas técnicas para a preparação destes detectores. A primeira consiste na preparação de uma junção de tipo p-n ou n-p sobre a superfície descoberta do cristal em análise. Também pode-se fazer directamente no cristal. Tornam-se condutoras as superfícies superior e inferior com uma película delgada de metal depositado. Ao diodo daí resultante aplica-se uma voltagem inversa, com o pólo positivo sobre o semiconductor de tipo *n* e o positivo no de tipo *p*. Assim, próximo da superfície, na junção, cria-se uma camada sem portadores de carga. Esta é a chamada *zona de exaustão*, cuja espessura varia com a voltagem aplicada de zero até mais ou menos 1mm [15].

De acordo com a segunda técnica, sob influência de um campo eléctrico, o cristal do semiconductor é impregnado com Li, o Li vai limpar ou compensar os transportadores de carga, de modo que quando se aplica um campo através do cristal tratado, a camada de exaustão será muitas vezes mais extensa, podendo atingir 1cm [15].

5.1.6 Distribuição da amplitude de impulsos

O tamanho dos impulsos de corrente resultantes da absorção de fótons de raios X sucessivos de energia idêntica pelo detector não será o mesmo. As variações aparecem porque a ejeção de fotoelectrões e sua subsequente geração de electrões condutores é um processo aleatório governado pelas leis da probabilidade. Assim, observa-se a distribuição de Gauss da amplitude de impulso à volta da média. A largura desta distribuição varia conforme o tipo de detector, com

os detectores de Si(Li) ou Ge(Li) apresentando a banda significativamente mais estreita. Esta propriedade torna estes detectores tão importantes nos aparelhos de dispersão de energia [15].

5.1.7 Processadores de sinal e dispositivos de leitura

O sinal, em qualquer espectrómetro de fluorescência de raios X, passa primeiro por um amplificador linear de resposta rápida cujo poder de amplificação pode variar por um factor superior a 10000. O pulso de voltagem daqui resultante é de cerca de 10V [15]. Actualmente usam-se contadores electrónicos que contam até 5000 impulsos por segundo.

5.1.8 Tipos de espectrómetros de fluorescência de raios X

5.1.8.1 Espectrómetros de dispersão do comprimento de onda

Existem dois tipos, de um único canal ou sequenciais, nos quais usa-se um único cristal e um único detector para a medição de uma série de comprimentos de onda sequencialmente; e os multicanais ou simultâneos onde se usam vários cristais detectores, o que permite a medição simultânea de vários elementos [11,14].

Nestes instrumentos um cristal com os espaçamentos interplanares conhecidos dispersa o feixe policromático colimado de comprimento de onda característico proveniente da amostra. Desta forma cada comprimento de onda difractará para um ângulo discreto [11].

Os instrumentos monocanais modernos usam duas fontes de raios X. Uma possui Cr como alvo para longos comprimentos de onda e a outra com o W como alvo para comprimentos de onda curtos. Para comprimentos de onda superiores a 2\AA , torna-se necessária a remoção de ar entre a fonte e o detector por aspiração ou com o uso de uma corrente de He. Devem ainda possuir um sistema para a troca dos cristais dispersantes [11,14,15].

Os multicanais são aproximadamente três a quatro vezes mais caros que os monocanais. Neste caso, cada canal individual consiste de um cristal apropriado e um detector colocados

radialmente à volta de uma fonte de raios X e um portador de amostra. Geralmente os cristais para todos ou para muitos dos canais são fixados em ângulos apropriados para uma certa linha do elemento em análise. Em alguns espectrómetros move-se um ou mais cristais para permitir uma melhor exploração espectral [15].

Ambos, os monocanais e os multicanais, podem fazer determinações em amostras na forma de metais, pós sólidos, filmes evaporados, líquidos puros ou soluções. Em caso de necessidade a amostra é colocada numa célula [15].

5.1.8.2 Espectrómetro de dispersão de energia

Consiste de duas unidades básicas: a fonte de excitação e o sistema espectrométrico de detecção, já que o detector funciona como agente de dispersão. Possui uma fonte policromática, que pode ser um tubo de raios X ou material radioactivo, um portador de amostra, um detector de Si(Li) e vários componentes electrónicos para o tratamento electrónico do sinal [11,15].

Uma vantagem destes espectrómetros reside na sua simplicidade e ausência de partes móveis na excitação e na detecção. Por outro lado, a ausência de colimadores e cristais difractores, assim como a proximidade entre o detector e a amostra permite um incremento na energia que chega ao detector na ordem de uma centena ou mais. Por esta razão aqui é possível a aplicação de fontes mais fracas como materiais radioactivos ou tubos de raios X de fraca potência, que são de mais baixo custo e com baixa probabilidade de destruir a amostra por causa da radiação [11,14].

Os espectrómetros de dispersão de energia são mais rápidos que os monocanais de dispersão de comprimento de onda. São de baixo custo comparados com os multicanais. São capazes, em princípio, de determinar elementos até o número atómico 9. A apresentação dos resultados dá-se de uma forma que permite uma fácil interpretação. Muitos estão equipados com sistemas que permitem o trabalho com várias amostras e podem ainda ser acoplados a um microcomputador. Permitem o alcance de precisões na ordem de algumas décimas a unidade de por cento e sensibilidades abaixo do nível dos ppm [11,15].

5.1.8.3 Espectrómetros não dispersivos

São aplicáveis a amostras com poucos elementos e com riscas afastadas. Nestes instrumentos elimina-se a presença do cristal analisador, optando-se pela discriminação com base na amplitude de impulsos.

Aqui usam-se os detectores do tipo contadores proporcionais. Este detector baseia-se apenas na discriminação de energia, recebe todos os comprimentos de onda em vez de varrê-los sucessivamente. Os sinais do detector alimentam um circuito electrónico integrado de modo a que as voltagens que correspondem aos sinais do detector se desenvolvam, enquanto se permite que a exposição da amostra à radiação continue por um certo período. Este sistema é altamente sensível aos raios X de baixa potência, possui uma sensibilidade superior à do espectrómetro de cristal [14,15].

A resolução destes instrumentos é inferior a do espectrómetro de cristal, tem a vantagem de ser de baixo custo e podem-se construir unidades portáteis deste tipo. Permite a observação de riscas K de elementos pesados e não é sujeito à sobreposição de ordem espectral [13,14].

5.1.9 A análise por fluorescência de raios X

Quando um fóton de raios X desloca um electrão de um átomo do seu estado fundamental, o átomo assim excitado pode readquirir o seu equilíbrio pela emissão de um fóton de raios X. A medição da energia do fóton de raios X emitido permite a identificação do tipo de átomo. A determinação da intensidade de fluxo de um tipo particular de fóton dentro do fluxo total permite a determinação da concentração do elemento emissor.

A análise por fluorescência de raios X é uma técnica cujo princípio é bastante simples. A amostra é colocada numa câmara. Faz-se incidir um feixe de luz com vista a criação de lacunas nas camadas internas do átomo do elemento em análise e o detector regista o espectro de

fluorescência de raios X daí resultante.

A análise de elementos em teores vestigiais e subvestigiais envolve o balanceamento entre o tamanho da amostra, a concentração atômica e a duração da colecção dos resultados. Estes elementos não podem ser determinados em amostras num tamanho micrométrico, com as fontes convencionais de excitação. São necessárias fontes de elevado brilho, como a radiação do sincrotrão.

Um espectrómetro de fluorescência de raios X é composto por uma fonte de raios X, onde é gerado o feixe primário de raios X; um portador de amostra, para onde é direccionado o feixe primário. Quando feixe incide sobre a amostra excita o feixe característico dos elementos presentes na amostra. O feixe excitado passa ao detector, onde é o sinal é disperso e convertido em impulsos de voltagem. O sinal na forma de impulsos de voltagem passa por um sistema de amplificação para o analisador de amplitude. Finalmente o sinal é registado na forma de espectro da amostra [11,12,14].

Com vista a redução da contribuição da radiação dispersa pela amostra no ruído contínuo de fundo, o detector é colocado no plano horizontal a 90° do feixe incidente [1,5].

5.1.10 Limites de detecção

Uma análise em XRF produz um espectro, cujas riscas características de raios X, reflectindo a composição elementar da amostra se sobrepõem à interferência de fundo. Para uma alta sensibilidade é necessário um pico de fluorescência (S) que seja tão alto quanto possível em relação ao respectivo mínimo de ruído (B). Não é de facto o valor absoluto de ruído de fundo que constitui problema, mas a sua flutuação estatística, que varia em raiz de B. Desta forma o limite mínimo detectável é estimado comparando S com a raiz quadrada de B [20]. Os limites obtidos neste método atingem os ppb (ng/g) com o uso de fontes como a radiação do sincrotrão [5,20].

Os limites de detecção podem ser alterados para a elevação da sensibilidade. Esta melhoria pode ser conseguida através da amostra colocando-a na forma mais fina possível, com vista a uma melhor penetração da radiação, aumentando assim o número de átomos alvo [20].

Outro factor que também pode contribuir para este aumento da sensibilidade é a eficiência do detector. Aqui usa-se universalmente os detectores de Si(Li) [11,20].

A intensidade do feixe deve ser máxima. Isto é conseguido com feixes de partículas carregadas que são quase paralelos e de pequena secção. Além disso podem ser focalizados facilmente. Feixes com $1\mu\text{A}$, cerca de 10^{12} partículas por segundo, podem ser focalizados em pequenas áreas. Isto é importante na análise de amostras pequenas e microanálises. As fontes convencionais não podem sobrepor-se a este tipo de fontes devido ao seu feixe divergente [20].

Outro factor que afecta o limite de detecção é o tempo de exposição. Uma longa exposição aumenta o limite de detecção mas é um factor caro [20].

Para um bom limite de detecção o ruído de fundo (background) deve ser o mínimo possível. A origem do ruído tem uma origem algo complexa, na excitação por fotões, quando comparada com o caso da excitação por electrões, onde este é devido a radiação de travagem (bremsstrahlung) do feixe incidente de electrões. Na excitação por fotões também a radiação de travagem contribui para o ruído devido aos fotoelectrões da amostra. Por esta razão usam-se fotões da mais baixa energia possível de forma a que a energia dos fotoelectrões seja mínima. Assim a contribuição da radiação de travagem, no ruído de fundo, é bastante baixa [20].

A principal fonte de ruído, na excitação por fotões, é o espalhamento do feixe incidente. Para um espectro contínuo tem-se um ruído de fundo contínuo abaixo dos picos de fluorescência que limita fortemente a sensibilidade do método [20].

5.2 Espectrofotometria de absorção atômica

A radiação proveniente de uma fonte externa, emite a linha espectral correspondente à energia necessária para uma transição eletrônica do estado fundamental a um estado excitado. Os gases da chama contêm átomos livres não excitados, susceptíveis de absorver esta radiação. As radiações não absorvidas atravessam o monocromador, que isola a linha espectral excitada e a envia ao detector. A absorção da radiação luminosa depende da população de átomos no estado fundamental, a qual é proporcional à concentração da solução distribuída na chama [15,21].

Este método é tão selectivo, pois, cada elemento responde à um comprimento de onda específico, é simples e de baixo custo.

5.2.1 Princípios teóricos

5.2.1.1 A chama

Na espectroscopia de absorção atômica, a chama tem duas funções importantes, a saber:

- vaporização da amostra (que pode ser sólida ou líquida);
- atomizar as espécies moleculares presentes na amostra;

Uma chama satisfatória deve atingir temperatura suficientemente elevada para cumprir devidamente as funções acima descritas e, por outro lado, seu próprio espectro não deve interferir com os espectros de absorção por medir [16].

As concentrações das espécies atômicas e moleculares variam com a altura acima do queimador. Para uma chama de oxigénio-acetileno, a velocidade de propagação da respectiva frente é de 1200cm/s aproximadamente. O tempo de residência é muito curto. No entanto, a velocidade de combustão, para as chamas de ar-acetileno ou óxido nitroso-acetileno, é de 160 e 460cm/s, respectivamente. Esta velocidade permite um maior tempo de residência dos átomos na zona de absorção e aumenta a sensibilidade do método. A tabela 1 mostra os valores da velocidade de combustão de diferentes misturas gasosas.

Tabela 1. Temperatura máxima da chama de diversas misturas de combustíveis e as respectivas velocidades de combustão [14].

Combustível	Oxidante	Temperatura (°C)	Velocidade de combustão (cm/s)
Gás natural	ar	1700 a 1900	55
Propano	ar	1925	-
Propano	oxigénio	2800	-
Hidrogénio	ar	2000 a 2050	320 a 440
Acetileno	ar	2120 a 2400	160
Hidrogénio	oxigénio	2550 a 2800	915
Acetileno	óxido nitroso	2600 a 2800	460
Acetileno	oxigénio	3050 a 3130	1100

As chamas de ar-acetileno, devido a sua temperatura relativamente baixa, são apenas aplicáveis para os alcalinos e alcalino-terrosos. Para além destes estas chamas são também aplicáveis para o Ga, In, Tl, Pb, Te, Mn, Ni e Pd. As chamas de oxigénio-acetileno e óxido nitroso-acetileno são vantajosas para o caso de elementos que formam compostos refractários ou cuja volatilização é inibida por outras espécies presentes na amostra [14,15,16].

5.2.1.2 Atomização sem chama

A atomização da amostra pode ser conseguida a custa de aquecimento da amostra por outras fontes de calor que não seja a chama. Um atomizador sem chama típico é o forno de grafite. A amostra é atomizada num cilindro de grafite, aquecido por uma resistência eléctrica. O tubo, de extremidades abertas, é colocado numa câmara na qual flui uma corrente lenta de argon para evitar oxidação [15,21].

Dependendo da natureza física da amostra, existem dois métodos a considerar para a introdução da amostra:

- no caso de amostra líquida, usa-se um tubo pelo qual a amostra é injectada com auxílio de uma micropipeta;

quando a amostra é sólida, esta é colocada no centro do tubo com auxílio de uma pequena pinça, neste caso o tubo pode não ter orifício.

O funcionamento da câmara de grafite pode ser dividido em três etapas, na primeira a amostra é aquecida moderadamente, com a finalidade de evaporar o solvente. Na segunda etapa ocorre a incineração do material orgânico a uma temperatura mais ou menos elevada e na última ocorre a atomização a uma temperatura que pode ir até 3000°C.

As medições na câmara de grafite são demoradas, porém úteis para a análise de substâncias com baixa concentração, na ordem dos ppb, que seriam difíceis de determinar com o uso da chama, apresentando, por isso, uma sensibilidade na ordem de 100 a 500 vezes maior que a chama.

Outra vantagem está no facto de a totalidade da amostra ser aproveitada, com formação de uma população atômica densa e exposta a radiação por muito mais tempo que na chama [21].

5.2.1.3 A atomização

Quando a solução da amostra, na forma de aerossol, alcança a chama, verificam-se os seguintes fenômenos:

- o solvente é vaporizado deixando partículas diminutas do sal, que são primeiro fundidas e depois vaporizadas;
- uma parte ou a totalidade das moléculas gasosas são progressivamente dissociadas produzindo átomos neutros;
- uma parte dos átomos metálicos livres pode combinar-se com radicais, ou átomos presentes nos gases da chama, ou introduzidos juntamente com o elemento em estudo;
- os vapores dos átomos metálicos neutros, ou das moléculas contendo o átomo metálico, encontram-se na sua maioria no estado fundamental, podendo absorver radiação incidente específica proveniente de uma fonte externa, o que por sua vez, pode causar ionização ou excitação destes átomos a custa do calor da chama;
- dá-se uma inversão dos níveis excitados dos átomos, moléculas ou iões, para o estado fundamental, em parte por colisões com outras espécies e também espontaneamente por

emissão da radiação.

Com uma escolha adequada do combustível e uma estequiometria combustível/comburente própria, consegue-se uma atomização completa sendo os factores limitativos a velocidade de aspiração e a eficiência do pulverizador, que devem produzir aerosol muito fino para ser vaporizado na chama [14,15,21].

VI Parte experimental

Foram seleccionadas 10 amostras que foram solubilizadas por via húmida, usando os ácidos concentrados HNO_3 - HClO_4 - HF , para a determinação de K, Na, Li, Al, Mn, Ca, Rb, Cs e Fe.

6.1 Solubilização das amostras

Pesou-se exactamente 0.1g da amostra previamente pulverizada até 250 mesh para um copo de teflon. Juntou-se sucessivamente, 2ml de HNO_3 , 3ml HClO_4 e 10ml de HF concentrados. Levou-se ao aquecimento brando numa placa eléctrica, até à secura. Deve-se ter o cuidado de deixar o resíduo com uma certa humidade, pois o resíduo completamente seco, castanho, é de difícil solubilização.

Ao resíduo juntou-se outra porção de 10ml de HF e levou-se de novo à secura. Repetiu-se, mais uma vez, este último passo.

Ao resíduo final, após três securas, juntaram-se 10ml de HNO_3 4N para a retoma. A solução assim obtida foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 250ml e perpez-se o volume com água destilada [22]. As soluções foram guardadas em frascos de polietileno.

6.2 Material e reagentes

6.2.1 Reagentes

- | | | | |
|---|-------------------|--------|-------------------------|
| - | KCl | PA | Riedel de Haenag |
| - | HF | Analar | BDH |
| - | HNO ₃ | Analar | BDH |
| - | HClO ₄ | PA | Fluka |
| - | HCl | PA | Merck |
| - | CsCl | | |
| - | Padrões | | Alfa Products, para AAS |

6.2.2 Aparelhagem

- espectrofotômetro de AA Varian Spectra AA 20 Plus

6.2.3 Preparação do material

O material de vidro e de plástico foi lavado segundo o manual de instruções para AAS, com HCl 20% (V/V) por 48 horas e depois passou-se para o HNO₃ 20%(V/V) por 48 horas, e finalmente por água destilada. O material assim tratado foi usado como limpo [23].

6.3 Preparação de soluções

As soluções padrão "stock" referidas em 5.2.1 como padrões, foram diluídas para a obtenção de soluções de trabalho e estas, por sua vez, diluídas para a obtenção dos padrões para as curvas de calibração conforme o intervalo de trabalho e de acordo com as instruções do manual de operação do aparelho [23] para a determinação de cada elemento.

As amostras, de acordo com as condições operatórias, foram diluídas e adicionado o tampão de ionização, para os casos indicados como necessário pelo manual de operação, como são os casos de Al, Ca, Li, Na e Rb, para os quais a solução-mãe da amostra foi diluída na proporção de 1:5 e depois acrescentada a solução stock de K de forma a obter 2000 µg/ml de K; para as leituras

de K a solução-mãe foi diluída na proporção de 1:50 e adicionou-se a solução stock de Cs, preparada a partir do sal CsCl, para se obter uma concentração final de 2000 µg/ml de Cs. Para os outros elementos, nomeadamente Cs, Fe e Mn, as leituras foram feitas directamente na solução-mãe da amostra, sem se adicionar o tampão.

6.4 Parâmetros instrumentais

A tabela a seguir indica os parâmetros instrumentais usados no doseamento dos elementos indicados por AAS.

Tabela 2 . Parâmetros instrumentais .

Elemento	λ^6 (nm)	I^7 (mA)	Fenda (mm)	C_2H_2 (l/min)	Ar (l/min)	N_2O (l/min)	V^8 (ml/min)	H^9 (mm)
Al	309.5	10	0.5	4.5	-	3.5	8.0	4.0
Ca	422.6	10	0.5	4.5	-	3.4	8.0	5.0
Cs	852.2	20	1.0	1.7	3.5	-	6.5	4.0
Fe	248.4	5	0.2	1.5	3.5	-	7.0	5.0
K	766.5	5	1.0	1.7	3.8	-	6.5	5.0
Li	671	5	1.0	1.5	3.8	-	6.0	6.0
Mn	279.5	5	0.2	1.8	3.8	-	8.0	7.0
Na	589.0	5	0.5	1.7	3.7	-	6.0	6.0
Rb ¹⁰	780	20	0.2	1.6	3.7	-	6.0	4.0

⁶Comprimento de onda

⁷Intensidade da lâmpada

⁸Velocidade de aspiração

⁹Altura do queimador

¹⁰Leitura obtidas com o módulo de emissão

VII. Apresentação de resultados.

7.1 Curvas de calibração

São apresentadas a seguir as curvas de calibração dos elementos doseados por AAS, na figura 3. A tabela 3 apresenta os valores das absorvâncias médias dos padrões, na obtenção das curvas de calibração.

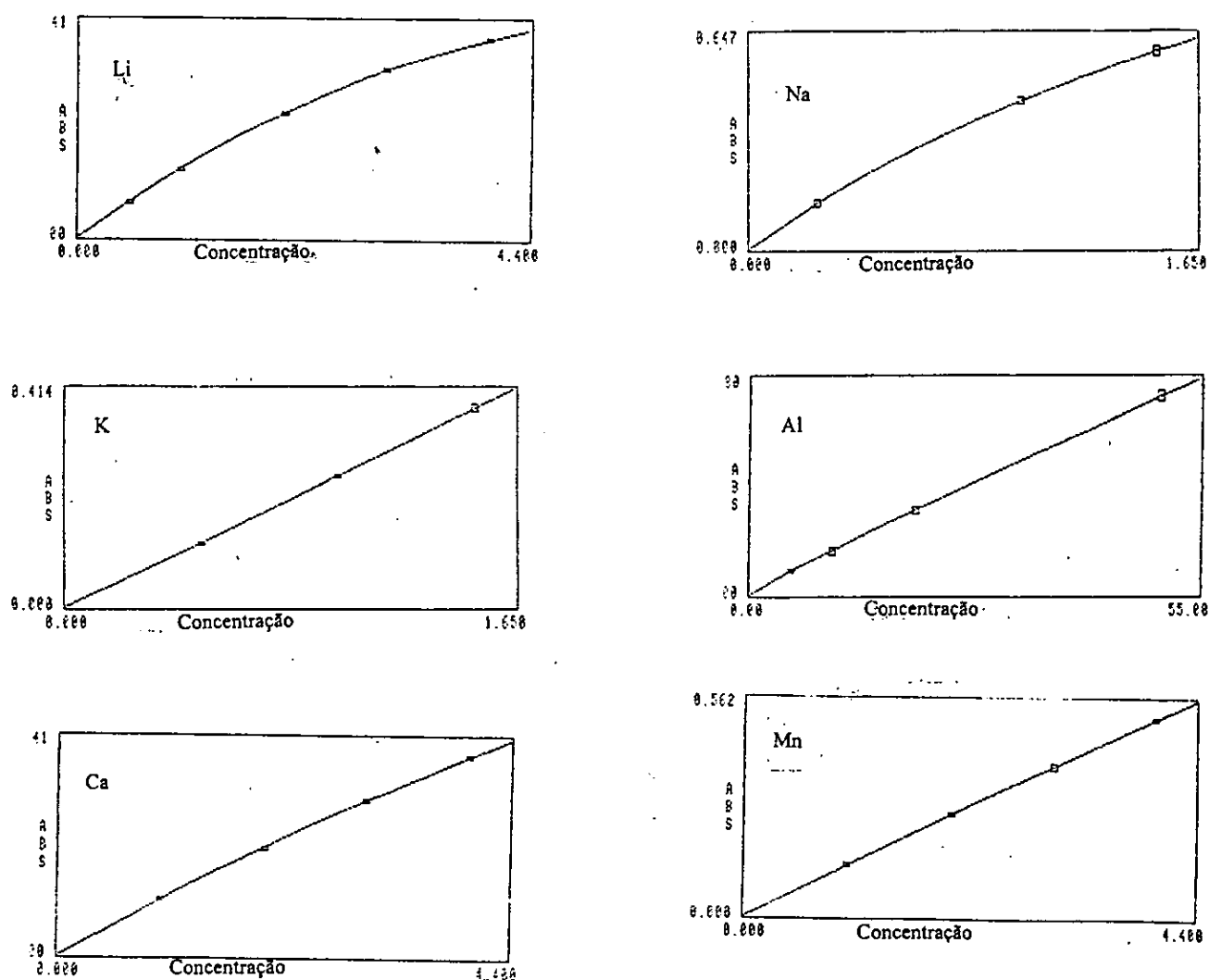


Figura 3. Curvas de calibração.

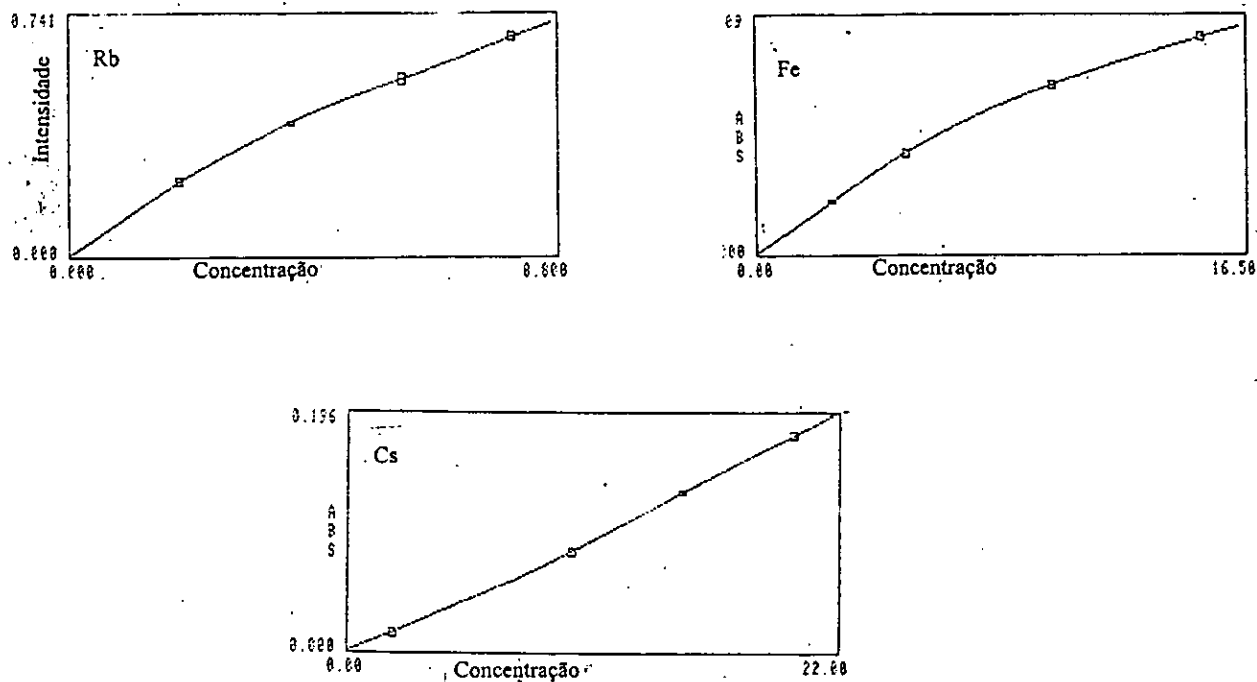


Figura 3. Curvas de calibração (continuação).

Tabela 3. Absorvâncias dos padrões, referentes às curvas de calibração.

Al	Concentração, $\mu\text{g/ml}$	5.00	10.00	20.00	50.00	-
	Absorvância	0.020	0.037	0.070	0.163	-
Ca	Concentração, $\mu\text{g/ml}$	1.000	2.000	3.000	4.000	-
	Absorvância	0.242	0.466	0.666	0.855	-
Cs	Concentração, $\mu\text{g/ml}$	2.00	10.00	15.00	20.00	-
	Absorvância	0.015	0.082	0.132	0.178	-
Fe	Concentração, $\mu\text{g/ml}$	2.50	5.00	10.00	15.00	-
	Absorvância	0.092	0.176	0.291	0.372	-
K	Concentração, $\mu\text{g/ml}$	0.500	1.000	1.500	-	-
	Absorvância	0.121	0.245	0.376	-	-
Li	Concentração, $\mu\text{g/ml}$	0.500	1.000	2.000	3.000	4.000
	Absorvância	0.089	0.172	0.309	0.418	0.491

Mn	Concentração, µg/ml	1.000	2.000	3.000	4.000	-
	Absorvância	0.134	0.266	0.389	0.511	-
Na	Concentração, µg/ml	0.250	1.000	1.500	-	-
	Absorvância	0.135	0.436	0.589	-	-
Rb*	Concentração, µg/ml	2.000	4.000	6.000	8.000	-
	Intensidade	0.227	0.409	0.547	0.674	-

(Obtida com o módulo de emissão)
(Continuação da tabela 3)

A tabela 4 dá os valores das absorvâncias obtidos na leitura de amostras. Estes valores mostram, de uma forma geral, uma falta de precisão, o que pode ser constatado pelos valores do desvio padrão, na tabela 7. Esta situação pode estar ligada, provavelmente, a contaminações decorrentes da conservação das soluções por um longo período. Não foi possível a repetição do ataque para uma melhor análise da situação devido a limitações ligadas as quantidades disponíveis de amostra.

Tabela 4. Absorvâncias médias nas dosagens por AAS, por elemento.

Amostra		Absorvâncias médias por elemento								
		Al	Ca	Cs	Fe	K	Li	Mn	Na	Rb
2377	A ₁	0.031	0.072	0.013	0.015	0.178	0.335	0.142	0.127	0.095
	B ₁	0.044	0.036	0.010	0.033	0.202	0.306	0.131	0.337	0.089
	C ₁	0.038	0.099	0.009	-	0.132	0.278	0.189	0.154	0.081
4632	A ₂	0.024	0.039	0.009	0.022	0.168	0.303	0.219	0.111	0.074
	B ₂	0.030	0.147	0.009	0.029	0.158	0.297	0.244	0.239	0.083
	C ₂	0.037	0.225	0.008	-	0.139	0.269	0.298	0.288	0.070
4633	A ₃	0.021	0.017	0.012	0.027	0.104	0.224	0.029	0.060	0.059
	B ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C ₃	0.029	0.155	0.010	-	0.101	0.218	0.101	0.173	0.066
4636	A ₄	0.032	0.157	0.014	0.040	0.165	0.319	0.089	0.164	0.095
	B ₄	0.030	0.065	0.012	-	0.150	0.302	0.116	0.102	0.089
	C ₄	0.045	0.081	0.015	-	0.170	0.323	0.149	0.134	0.094

4639	A ₃	0.033	0.099	0.010	-	0.171	0.274	0.454 ¹¹	0.554	0.075
	B ₃	0.035	0.463	0.009	0.247	0.178	0.295	0.376 ¹¹	0.402	0.078
	C ₃	0.043	0.108	0.008	-	0.145	0.269	0.374 ¹¹	0.545	0.076
4641	A ₆	0.071	0.139	0.022	-	0.396	0.505	0.432 ¹²	0.190	0.173
	B ₆	0.032	0.068	0.008	0.236	0.163	0.264	0.232 ¹²	0.128	0.074
	C ₆	0.040	0.088	0.007	-	0.139	0.232	0.255 ¹²	-	0.062
4662	A ₇	0.030	0.143	0.010	-	0.192	0.331	0.433	0.173	0.090
	B ₇	0.034	0.763	0.009	0.045	0.186	0.325	0.436	0.624	0.092
	C ₇	0.039	0.045	0.009	-	0.158	0.285	0.418	0.138	0.078
4666	A ₈	0.026	0.055	0.015	0.036	0.167	0.318	0.039	0.122	0.093
	B ₈	0.037	0.032	0.014	0.056	0.162	0.310	0.042	0.344	0.088
	C ₈	0.037	0.174	0.014	-	0.148	0.291	0.111	0.169	0.076
6735	A ₉	0.032	0.032	0.061	0.239	0.165	0.283	0.374	0.058	0.184
	B ₉	0.035	0.346	0.061	0.248	0.194	0.268	0.378	0.400	0.180
	C ₉	0.039	0.189	0.052	-	0.138	0.243	0.467	0.411	0.146
6748	A ₁₀	0.036	0.051	0.019	0.092	0.132	0.222	0.142	0.110	0.129
	B ₁₀	0.054	0.077	0.017	0.093	0.129	0.199	0.129	0.375	0.120
	C ₁₀	0.048	0.101	0.019	-	0.128	0.212	0.218	0.209	0.122

(continuação da tabela 4)

A tabela 5 apresenta valores lidos nas dosagens por AAS pelo método da curva de calibração nas amostras de lepidolites em $\mu\text{g/ml}$.

Estes resultados foram convertidos em percentagem, de acordo com os objectivos do trabalho

Tabela 5. Leituras das amostras. As designações A, B e C referem-se as repetições para cada amostra, durante o ataque.

Amostra	Concentração dos elementos em $\mu\text{g/ml}$									
	Al	Ca	Cs	Fe	K	Li	Mn	Na	Rb*	
2377	A ₁	8.09	0.296	1.75	0.40	0.722	2.219	1.062	0.236	0.840
	B ₁	12.02	0.148	1.33	0.91	0.814	1.973	0.981	0.717	0.785
	C ₁	10.45	0.408	1.20	-	0.543	1.746	1.417	0.289	0.718

¹¹ Diluição 1:1

¹² Diluição 1:2

4632	A ₂	6.04	0.162	1.29	0.59	0.685	1.950	1.643	0.205	0.653
	B ₂	7.93	0.607	1.25	0.79	0.647	1.898	1.832	0.474	0.734
	C ₂	10.09	0.928	1.02	-	0.570	1.676	2.247	0.591	0.614
4633	A ₃	5.30	0.071	1.56	0.73	0.430	1.345	0.218	0.112	0.522
	B ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C ₃	7.65	0.642	1.34	-	0.419	1.305	0.755	0.329	0.584
4636	A ₄	8.35	0.649	1.93	1.09	0.674	2.080	0.668	0.310	0.835
	B ₄	7.90	0.270	1.70	-	0.617	1.940	0.866	0.190	0.790
	C ₄	12.56*	0.333	1.98	-	0.691	2.118	1.115	0.249	0.831
4639	A ₅	8.83	0.409	1.35	-	0.695	1.715	7.072	1.380	0.666
	B ₅	9.56	1.987*	1.22	7.77	0.724	1.877	5.766	0.899	0.692
	C ₅	11.83	0.445	1.05	-	0.595	1.675	5.746	1.347	0.666
4641	A ₆	20.32*	0.572	2.95	-	1.579*	4.216*	6.700*	0.366	1.525*
	B ₆	8.48	0.281	1.13	7.24	0.666	1.638	3.482	0.237	0.650
	C ₆	10.95	0.365	0.92	-	0.572	1.400	3.826	1.602	0.548
4662	A ₇	8.00	0.590	1.39	-	0.779	2.180	3.358	0.328	0.796
	B ₇	9.11	3.505	1.23	1.22	0.756	2.132	3.386	1.633*	0.808
	C ₇	10.66	0.185	1.16	-	0.646	1.796	3.238	0.255	0.690
4666	A ₈	6.69	0.226	1.98	0.98	0.681	2.075	0.291	0.226	0.819
	B ₈	10.22	0.131	1.93	1.51	0.660	2.003	0.317	0.734	0.778
	C ₈	10.21	0.718	1.87	-	0.605	1.847	0.829	0.320	0.671
6735	A ₉	8.45	0.134	7.69	7.41	0.674	1.782	2.874	0.108	1.628
	B ₉	9.59	1.455	7.64	7.78	0.783	1.663	2.902	0.890	1.585
	C ₉	10.69	0.780	6.57	-	0.569	1.482	3.643	0.923	1.288
6748	A ₁₀	9.77	0.210	2.61	2.50	0.544	1.333	1.057	0.204	1.135
	B ₁₀	15.17	0.318	2.31	2.53	0.532	1.173	0.961	0.821	1.056
	C ₁₀	13.21	0.416	2.59	-	0.527	1.261	1.637	0.406	1.077

(Continuação da tabela 5)

(*valores rejeitados, após a aplicação do teste Q)

e aplicou-se o critério Q para aceitação ou rejeição de um resultado analítico e acharam-se as médias de concentração para cada elemento e determinou-se o desvio padrão, que são apresentados nas tabelas 6 e 7. O cálculo da percentagem foi feito com a fórmula seguinte:

$$\% \text{ do elemento} = \frac{C \times V}{10 \times m} \quad (1)$$

Onde: C é a concentração do elemento em ppm

V é o volume da solução da amostra em litros (0.250L)

m é a massa da amostra em gramas.

Tabela 6. Valores médios das concentrações das amostras por elemento.

Amostra	Concentração média do elemento (%)								
	Al	Ca	Cs	Fe	K	Li	Mn	Na	Rb
2377	13.6	0.4	0.4	0.2	8.6	2.6	0.3	0.5	1.0
4632	10.8	0.8	0.3	0.2	8.4	2.3	0.5	0.6	0.9
4633	7.9	0.4	0.4	0.2	5.2	3.2	0.1	0.3	1.4
4636	11.1	0.6	0.5	0.3	8.7	2.7	0.2	0.3	1.1
4639	13.2	0.6	0.3	2.0	8.7	2.3	1.6	1.6	0.9
4641	17.7	0.5	0.4	1.9	8.7	2.1	1.3	1.1	0.8
4662	11.9	1.8	0.3	1.2	9.2	2.6	0.8	0.4	1.0
4666	11.6	0.5	0.5	0.3	8.3	2.5	0.1	0.5	1.0
6735	11.7	1.0	1.8	1.8	8.2	2.0	0.8	0.8	1.8
6748	16.5	0.4	0.6	0.7	6.9	1.6	0.3	0.6	1.4

Tabela 7. Desvio padrão nas determinações das concentrações das amostras.

Amostra	Desvio padrão por elemento								
	Al	Ca	Cs	Fe	K	Li	Mn	Na	Rb
2377	3.17	0.22	0.05	0.09	0.47	0.14	0.10	0.32	0.06
4632	3.49	0.57	0.02	0.04	0.21	0.23	0.12	0.30	0.08
4633	1.90	0.49	0.05	-	0.18	0.12	0.09	0.18	0.08
4636	0.07	0.27	0.02	-	0.27	0.05	0.05	0.08	0.06
4639	3.00	0.07	0.03	-	0.27	0.09	0.19	0.42	0.05
4641	7.19	0.18	0.26	-	0.83	0.06	0.39	1.16	0.04
4662	2.97	2.26	0.01	-	0.18	0.07	0.07	0.01	0.04
4666	2.84	0.42	0.00	0.10	0.27	0.08	0.08	0.35	0.07
6735	2.24	0.80	0.05	0.11	1.02	0.04	0.17	0.59	0.10
6748	4.25	0.14	0.01	0.05	0.31	0.04	0.09	0.45	0.04

As leituras de alumínio se mostraram menos precisas, seus desvios são de certa forma pronunciados. Seria necessário um segundo ataque para uma melhor análise. De salientar,

também, que o alumínio foi o primeiro a ser nestas amostras. Para o ferro se crê que terá havido uma forte contaminação. Esta suposição deriva de se terem constatado casos de amostras em que apenas uma só leitura foi possível. As repetições apresentavam teores que mesmo após uma diluição de 1:10 encontravam-se fora do intervalo da curva de calibração. Portanto estas leituras foram abandonadas.

VIII. Análise dos espectros de raios X

Qualquer método analítico que envolve um estudo de espectros está sujeito a interferências e a tarefa do analista consiste na escolha de uma risca que possibilite a identificação do elemento em estudo, com eliminação de interferências. Assim, apresenta-se a identificação de três elementos nomeadamente Pt, Ir e Hf e o respectivo processamento informático pelo programa Wapi, tendo em conta as interferências que podem ocorrer para cada caso.

Na análise de espectros de fluorescência de raios X usando a radiação de sincrotrão torna-se necessário analisar as interferências derivadas do uso do detector de Si(Li), que é universalmente usado no registo de espectros por este método, já que permitem uma análise multielementar com elevada eficiência.

A sua baixa energia de resolução leva a numerosas interferências tais como as do tipo risca $K\alpha$ ($Z^{13}+1$) com a risca $K\beta$ (Z) na região dos elementos de transição ou do tipo risca K (de um elemento leve) com risca L (de um elemento pesado). Outro tipo de interferência ligado a este tipo de detector, aparece com os picos fuga, que estão associados com a energia total do pico. Existe ainda um outro tipo de interferência, derivado do efeito electrónico, que está ligado aos picos soma que aparecem com energias do género $2K\alpha$, $K\alpha + K\beta$ e $2K\beta$ quando um elemento maior está presente com picos de elevadas contagens. Estes picos falsos aparecem devido a acumulação de impulsos no amplificador. Ocorrem quando dois fótons são registados ao mesmo

¹³Número atómico

tempo [20].

No programa impõem-se os elementos presentes na amostra e, para aqueles cujos teores atingem as décimas de por cento (cujos teores foram previamente determinados por AAS), introduzem-se os teores em percentagem com precisão até as décimas de por cento. Na imposição de elementos são também incluídos os elementos cuja hipótese de ocorrência é levantada. Nestas condições o programa simula um espectro que ajusta ao espectro registado. O grau de sobreposição deste ajuste é dado pelo critério χ^2 (qui-quadrado) calculado. O nível de significância de χ^2 escolhido é de 1%.

O programa foi preparado para o processamento de espectros. Calcula as áreas das linhas de fluorescência $K\alpha$ e $L\alpha$ após desconvolução de linhas complexas e redução do ruído de fundo contínuo devido a interacção da radiação com a amostra, por espalhamento da radiação ou pelo surgimento da radiação de travagem ("scattering" e "bremsstrahlung"). Este programa aplica o princípio dos quadrados mínimos não lineares para o ajuste dos dados experimentais [6].

As linhas K e L principais de todos os elementos componentes da amostra são registados com as intensidades correspondentes. Este programa está preparado para ter em conta os picos soma e picos fuga, bem como picos que surgem da difracção do feixe de radiação do sincrotrão quando se trabalha com microcristais [6].

O registo de espectros foi realizado com uma energia de 13.0 KeV, estabelecida como óptima para a excitação [5]. O ângulo de incidência do feixe foi de 90°, o detector usado foi o ariane, um detector de Si(Li), sob condições de leito de ar com uma espessura de 3.5cm. A corrente de ar minimiza, por uma forte absorção, a contribuição espectral do Al e Si, elementos leves presentes em teores elevados [5].

As lepidolites do rio Maria apresentam na sua composição os elementos Li, Al, Si, K e Rb em níveis de concentração que variam de 1% a 24% aproximadamente; Na, Ca, Mn, Fe e Cs em

níveis que vão de 0.1 a 2%. Apresentam ainda como elementos vestigiais e subvestigiais Be, B, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Nd, Sm, Gd, Ta, W, Os, Tl e Pb [3,7,24].

Estas lepidolites apresentam uma composição similar, como mostra a figura 4. Observa-se no entanto, uma variação nos teores dos elementos constituintes, como se pode constatar pela variação das alturas dos picos.

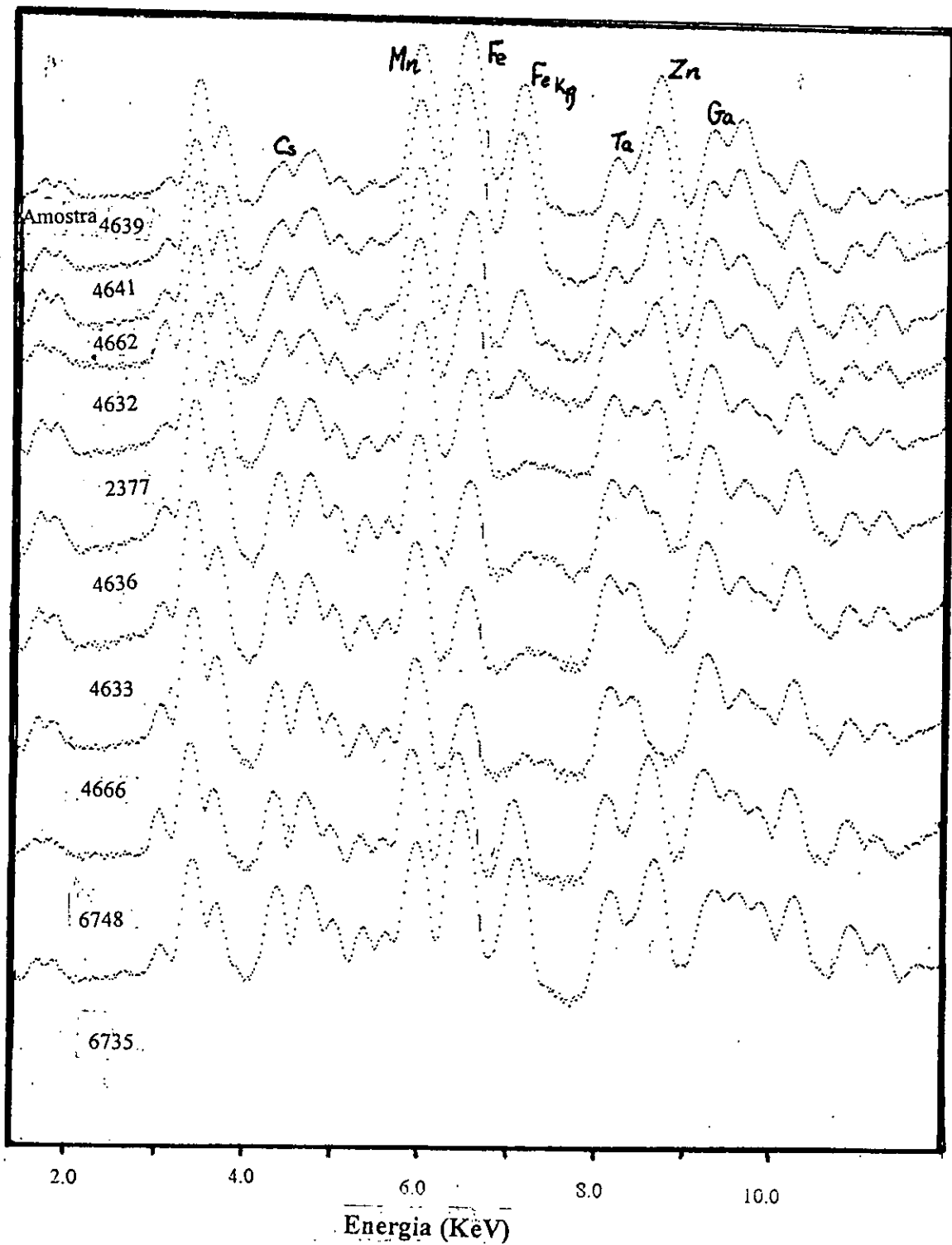


Figura 4. Espectros das amostras de lepidolites do Rio Maria em análise.

8.1 Análise do espectro de Pt

Os espectros de platina nas amostras de lepidolites em estudo apresentam 25 riscas no total, das quais 11 são de baixa intensidade, portanto de pouco interesse prático. Parte das riscas intensas encontra-se na região difusa o que coloca de lado a possibilidade da sua utilização na análise espectral, trata-se das riscas $L\gamma_1$ a $L\gamma_4$, como se pode ver da figura 5. As restantes 10 riscas intensas, que se encontram na zona de interesse analítico, nem todas estão isentas de interferências, por essa razão, não podem ser usadas na confirmação da hipótese de ocorrência deste elemento nas amostras de lepidolites analisadas. Trata-se dos picos das riscas $L\alpha_1$ e $L\beta_1$ que têm interferências de picos soma das riscas $L\beta_1$ e $L\beta_2$ de Cs ; e $L\iota$ com pico fuga da risca $K\alpha$ de Fe e finalmente $L\eta$ com pico soma da risca $L\beta_9$ de Cs. Por isso para a identificação deste elemento recorreu-se a risca $L\beta_2$. As restantes riscas $L\beta$ embora de fraca intensidade, algumas delas, reforçam a hipótese da ocorrência deste elemento nas amostras de lepidolites estudadas. A tabela 8 mostra estas interferências. A figura 6 mostra o espectro com as riscas de interesse analítico.

As amostras estudadas nem todas apresentam todos os picos correspondentes às 10 riscas reportadas, por isso apresenta-se resumidamente os picos apresentados por cada uma das amostras:

Amostra	Riscas com picos
2377	$L\alpha_1$; $L\eta$; $L\beta_2$; $L\beta_6$
4662	$L\eta$; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\beta_5$; $L\beta_6$
4641	$L\eta$; $L\beta_1$; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\beta_4$; $L\beta_6$
4633	$L\eta$; $L\beta_1$; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\beta_4$; $L\beta_5$; $L\iota$
4636	$L\eta$; $L\beta_1$; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\beta_5$; $L\iota$
4632	$L\eta$; $L\beta_3$; $L\beta_4$; $L\beta_5$
4666	$L\eta$; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\beta_4$; $L\beta_5$; $L\iota$
6748	$L\alpha_1$; $L\eta$; $L\beta_1$; $L\beta_2$; $L\iota$
6735	$L\eta$; $L\beta_1$; $L\beta_2$; $L\iota$
4639	$L\eta$; $L\beta_1$; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\beta_4$; $L\beta_5$

A risca $L\beta_2$ apresenta como interferentes (riscas próximas) os elementos W, na sua risca $L\gamma$; Ta risca $L\gamma_3$; Au $L\beta_1$; Au $L\beta_4$; e Ir $L\beta_5$. Na figura 7 apresenta-se a desconvolução desta risca espectral usada para a identificação.

Tabela 8. Análise das interferências nas riscas espectrais da Pt.

Risca (KeV)		Picos de Fuga (KeV)	Picos Soma (KeV)	Riscas Próximas
Pt $L\alpha_1$	Teórico	9.4423	Cs $L\beta_1$ 4.619 $L\beta_2$ 4.935	Ga $K\alpha_2$; Ge $K\alpha_1$; Hf $L\beta_2$; Ta $L\beta_1$; W $L\beta_3$; Au $L\alpha_2$; Pb $L\gamma_1$; Tl $L\gamma_1$; Os $L\eta$
	Lido	9.4469		
Pt $L\beta_1$	Teórico	11.0707	Cs $L\gamma_2$ 5.7969 Cs $L\gamma_3$ 5.5527	Ge $K\beta$; Ta $L\gamma_2$
	Lido	11.0779		
Pt $L\beta_2$	Teórico	11.2505		W $L\gamma_1$; Se $K\alpha$; Ta $L\gamma_3$; Au $L\beta_1$; Ir $L\beta_5$
	Lido	11.2562		
Pt $L\beta_3$	Teórico	11.2308		Ta $L\gamma_2$; Ir $L\beta_5$
	Lido	11.2372		
Pt $L\beta_4$	Teórico	10.8543		Hf $L\gamma_2$; Ir $L\beta_5$; W $L\gamma_3$; Ta $L\gamma_1$
	Lido	10.8599		
Pt $L\beta_5$	Teórico	11.5610		Au $L\beta_2$
	Lido	11.5550		
Pt $L\beta_6$	Teórico	10.8418		Hf $L\gamma_2$
	Lido	10.8399		
Pt $L\gamma_1$	Teórico	8.268	Fe $K\alpha$ 6.398	Au $L\gamma_1$; Ir $L\gamma_1$; W $L\alpha_1$; Ta $L\alpha_2$; Ni $K\beta$
	Lido	8.2729		
Pt $L\eta$	Teórico	9.9750	Cs $L\beta_3$ 5.0026	Ta $L\beta_6$; W $L\beta_2$
	Lido	9.9630		

(Nota: Dados teóricos tirados de [25, 26]).

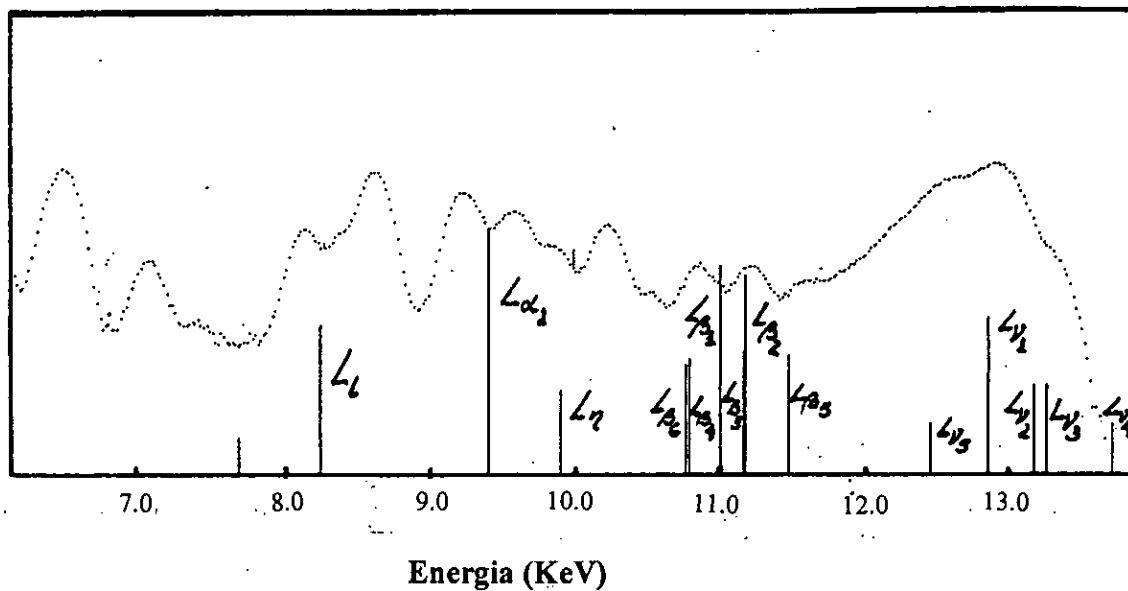


Figura 5. Espectro completo da platina (com as duas regiões).

(Amostra 4662)

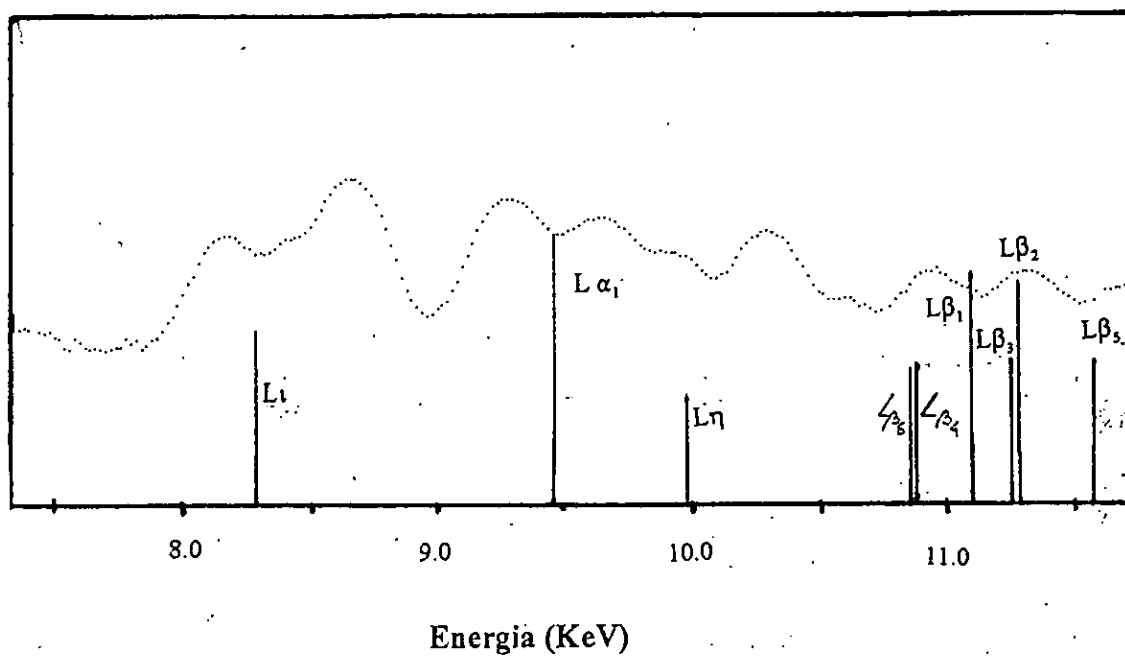


Figura 6. Espectro da platina com indicação clara da posição dos picos com interesse analítico.

(Amostra 4662)

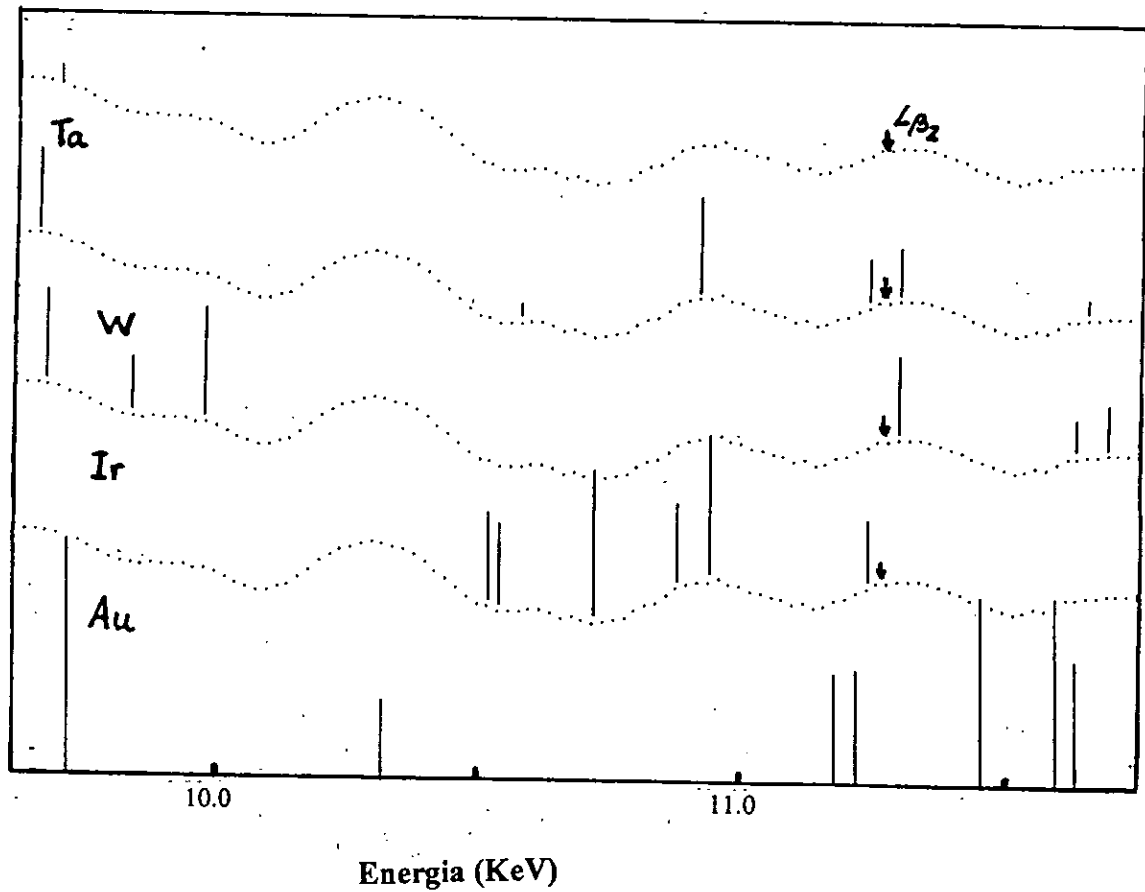


Figura 7. Interferências sobre a risca $L\beta_2$ do espectro de Pt.

(Amostra 4662)

8.2 Análise do espectro de Ir

Os espectros de Ir nas amostras em análise apresentam 30 riscas nas duas regiões, na região de interesse analítico e na difusa, das quais 14 são de baixa intensidade. Outras 6 riscas de intensidade apreciável encontram-se na região difusa. Portanto, essas também não foram usadas na análise, trata-se das riscas $L\gamma_1$, $L\gamma_3$, $L\gamma_4$, $L\gamma_5$ e $L\nu$. Esta situação é ilustrada pelas figuras 8 e 9.

Nenhuma amostra apresentou o pico da risca $L\alpha_1$, por esta razão a hipótese de ocorrência deste elemento nas amostras em estudo foi estabelecida com base nos picos das riscas $L\beta$. Os picos das riscas $L\beta_1$ e $L\beta_6$ apresentam a interferência de picos soma das riscas $L\gamma_1$ do Cs (cuja energia é de 5,279 KeV) por esta razão estas riscas não foram usadas como provas para a identificação deste elemento.

As riscas espectrais com interesse analítico seleccionadas quer pela sua intensidade como pela sua localização são as seguintes: $L\alpha_2$, $L\beta_1$, $L\beta_2$, $L\beta_3$, $L\beta_4$, $L\beta_5$, $L\beta_6$, $L\eta$ e $L\iota$. A risca $L\alpha_2$ é de baixa intensidade, embora algumas amostras apresentem pico nesta risca. A outra risca apesar de intensa não existe catalogada, isto é, não está identificada nas tabelas de riscas espectrais, trata-se da risca com energia de 7.4560 KeV. Estas riscas são indicadas na figura 9, que retrata apenas as riscas com interesse analítico.

A desconvolução espectral foi feita sobre a risca $L\beta_2$, na figura 9, esta risca apresenta interferências das riscas $L\gamma_3$ do Hf, $L\gamma_1$ do Ta, $L\beta_1$ da Pt e $L\gamma_5$ do W (riscas próximas). Estas e outras interferências nas riscas espectrais do espectro de irídio são apresentadas na tabela 9.

A seguir apresentam-se os picos existentes por cada amostra, pois nem todas as riscas são apresentadas picos em cada uma das amostras em estudo:

Amostra	Riscas com picos
2377	7.4560; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\beta_4$; $L\beta_6$
4662	$L\beta_2$; $L\beta_4$; $L\beta_6$; $L\eta$
4641	7.4560; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\beta_4$; $L\beta_6$
4633	$L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\beta_4$; $L\beta_5$; $L\beta_6$
4636	$L\beta_1$; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\beta_4$; $L\beta_5$; $L\beta_6$
4632	$L\beta_1$; $L\beta_3$; $L\beta_5$; $L\beta_6$; $L\eta$; $L\iota$
4666	7.4560; $L\alpha_2$; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\beta_4$; $L\beta_5$; $L\beta_6$; $L\eta$
6748	7.4560; $L\beta_2$; $L\beta_5$; $L\eta$
6735	7.4560; $L\beta_2$; $L\beta_4$; $L\beta_5$; $L\beta_6$; $L\eta$
4639	7.4560; $L\beta_1$; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\beta_5$; $L\eta$

Tabela 9. Análise das interferências nas riscas espectrais do Ir.

Riscas (KeV)		Picos de Fuga (KeV)	Picos Soma (KeV)	Riscas Próximas	
Ir $L\beta_1$	Teórico	10.7083		Cs $L\gamma_1$ 5.279	Ga $K\beta$; Hf $L\gamma$; Ta $L\gamma$; Pb $L\alpha$; Tl $L\alpha$
	Lido	10.6998			
Ir $L\beta_2$	Teórico	10.9203			Hf $L\gamma_3$; Ta $L\gamma_1$; Pt $L\beta_1$; W $L\gamma_5$; Tl $L\beta$
	Lido	10.9188			
Ir $L\beta_3$	Teórico	10.8674			Ga $K\beta_3$; Ta $L\gamma_1$; W $L\gamma_5$; Os $L\beta_5$; Pt $L\beta_6$
	Lido	10.8598			
Ir $L\beta_4$	Teórico	10.5106			Hf $L\gamma_1$; Os $L\beta_3$
	Lido	10.5009			
Ir $L\beta_5$	Teórico	11.2114			Hf $L\gamma_4$; Ta $L\gamma_2$; Au $L\beta_4$; Pt $L\beta_3$; W $L\gamma_1$
	Lido	11.2178			
Ir $L\beta_6$	Teórico	10.5251		Cs $L\gamma_1$ 5.2804	Hf $L\gamma_1$; Os $L\beta_3$; Pb $L\alpha_1$; Ta $L\gamma_5$
	Lido	10.5208			
Ir $L\eta$	Teórico	9.6522			Ga $K\alpha_1$; Hf $L\beta_6$; W $L\beta_1$; Au $L\alpha_2$; Ta $L\beta_2$; ; Ta $L\beta_6$
	Lido	9.6458			
Ir $L\iota$	Teórico	8.0458			Cu $K\alpha$; Gd $L\gamma_2$; Ta $L\alpha$
	Lido	8.0530			

(Nota: Dados teóricos tirados de [25, 26]).

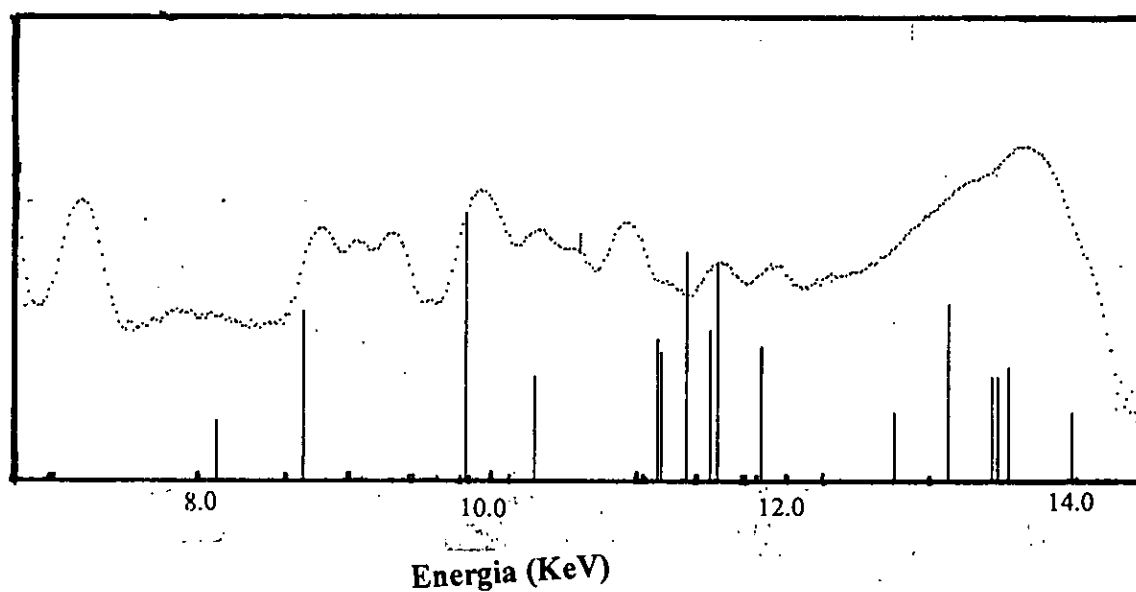


Figura 8. Espectro completo de irídio (com as duas regiões).
(Amostra 2377)

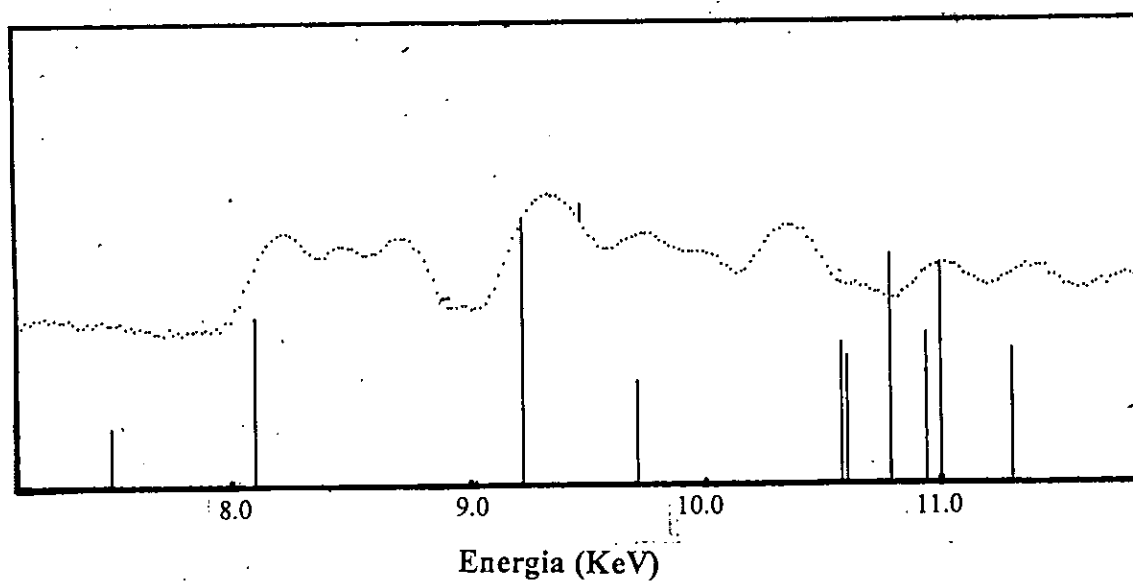


Figura 9. Espectro do irídio com a indicação clara da posição dos picos com interesse analítico.
(Amostra 2377)

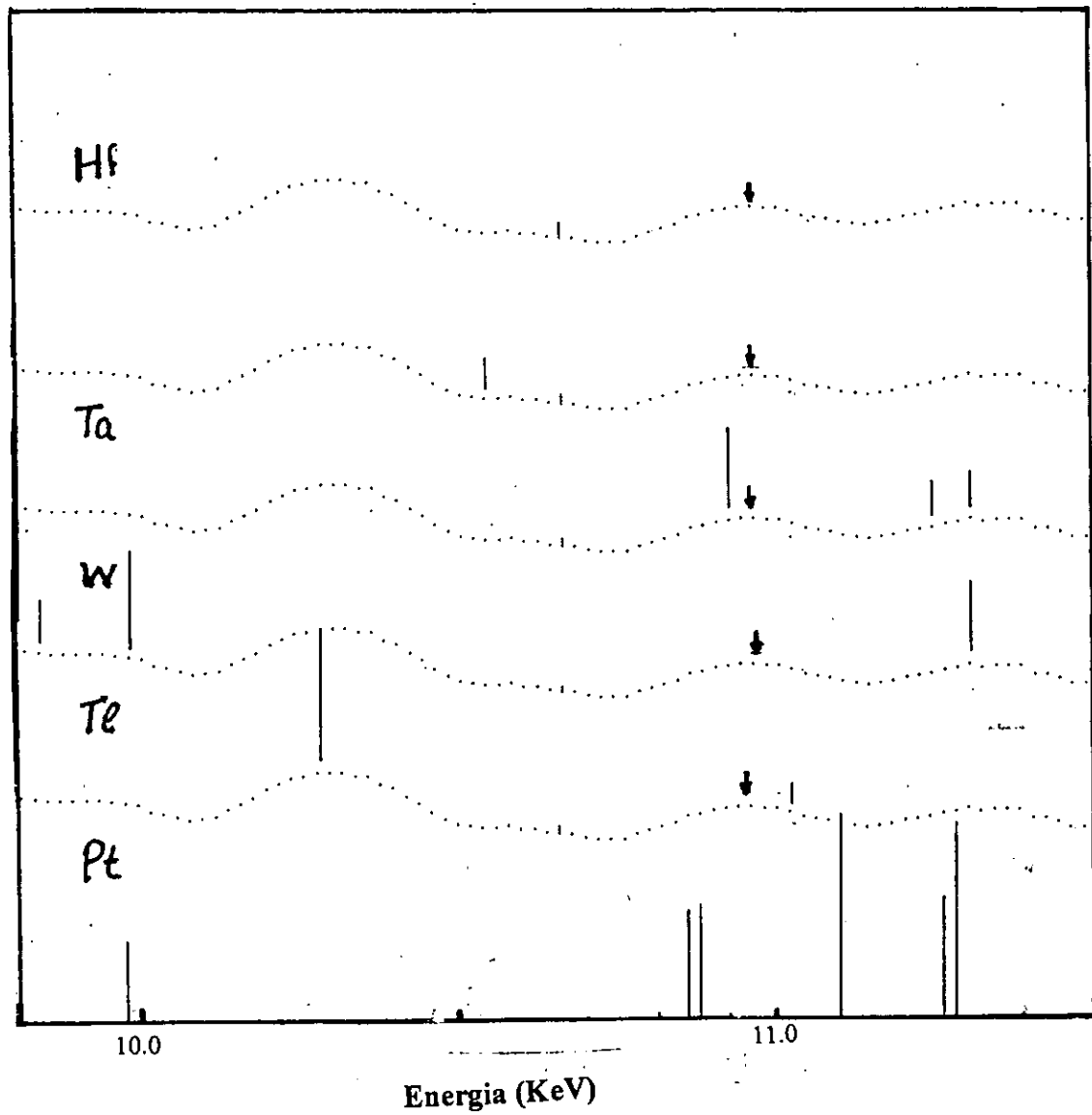


Figura 10. Interferências sobre a risca $L\beta_2$ do espectro de Ir.
(Amostra 2377)

8.3 Análise do espectro de Hf

Os espectros de Hf nas amostras em estudo, comparativamente aos dos dois elementos precedentes, apresentam-se menos complexos, com um número de riscas variável que vai de 14 a 22 riscas. Destas entre 7 e 12 são de baixa intensidade (de acordo com o número total de riscas). Por outro lado as riscas deste elemento, apresentam-se menos intensas, quando comparadas com as riscas de Ir e Pt. Todas as riscas encontram-se localizadas na região de interesse prático. As riscas que apresentam picos são $L\alpha_1$, $L\beta_1$, $L\beta_2$, $L\beta_3$, $L\beta_5$, $L\gamma_1$, $L\gamma_2$, $L\gamma_3$, $L\gamma_4$, $L\eta$ e $L\iota$, como é indicado no quadro a seguir.

Amostra	Riscas com picos
2377	$L\alpha_1$; $L\gamma_1$; $L\gamma_2$; $L\gamma_3$; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\iota$
4662	$L\alpha_1$; $L\gamma_1$; $L\gamma_3$; $L\beta_5$
4641	$L\alpha_1$; $L\gamma_1$; $L\gamma_3$; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\eta$
4633	$L\alpha_1$; $L\gamma_1$; $L\gamma_3$; $L\beta_1$; $L\beta_3$; $L\beta_5$; $L\iota$
4636	$L\gamma_1$; $L\gamma_3$; $L\beta_2$; $L\beta_5$; $L\iota$
4632	$L\alpha_1$; $L\gamma_1$; $L\beta_2$; $L\beta_5$
4666	$L\alpha_1$; $L\gamma_1$; $L\gamma_2$; $L\beta_5$
6748	$L\alpha_1$; $L\gamma_3$; $L\beta_2$; $L\beta_5$
6735	$L\alpha_1$; $L\gamma_1$; $L\gamma_3$; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\eta$
4639	$L\alpha_1$; $L\gamma_1$; $L\gamma_2$; $L\gamma_3$; $L\gamma_4$; $L\beta_1$; $L\beta_2$; $L\beta_3$; $L\eta$

As figuras 11 e 12 mostram as riscas espectrais presentes nas amostras de micas em estudo. As duas amostras apresentam um número total de riscas, 14 e 22, respectivamente. Para a identificação de Hf nas amostras de lepidolites em estudo recorreu-se a risca $L\alpha_1$, pois não apresenta interferências matriciais passíveis de levar a rejeição de uma certa linha para a confirmação da hipótese de ocorrência de um elemento numa amostra. Importa, no entanto, salientar que a risca $K\beta$ do cálcio, com uma energia de 4.012 KeV, podia ser considerada como risca com pico soma com esta energia (7.8990 KeV), mas os teores de cálcio nestas amostras são bastante baixos, o que exclui a hipótese de ocorrência de um pico soma deste elemento nesta região onde aparece o pico $L\alpha$ do háfnio.

As interferências que ocorrem tanto nesta como noutras riscas (riscas próximas) são apresentadas

na tabela 10, sendo de destacar a ocorrência de picos soma nas riscas $L\beta$ por parte do céσιο através da sua risca $L\beta_1$.

A figura 13 mostra as interferências na risca $L\alpha_1$, do háfnio para a identificação deste elemento. Nesta risca ocorrem interferências dos elementos Cu, através da risca $K\beta$, Co pela risca $K\beta$, Os pela $L\beta$, Ir pela L_1 e Gd pela $L\beta$.

Tabela 10. Análise das interferências nas riscas espectrais de Hf.

Riscas (KeV)			Picos de Fuga (KeV)	Picos Soma (KeV)	Riscas Próximas (KeV)
Hf $L\alpha_1$	Teórico	7.8990			Co $K\beta$; Os L_1 ; Ir L_1 ; Gd $L\gamma$; Cu $K\alpha$
	Lido	7.8949			
Hf $L\beta_1$	Teórico	9.0227		Cs $L\beta_1$ 4.619	
	Lido	9.0088			
Hf $L\beta_2$	Teórico	9.3473		Cs $L\beta_1$ 4.619	
	Lido	9.3668			
Hf $L\beta_3$	Teórico	9.1634		Cs $L\beta_1$ 4.619	
	Lido	9.1678			
Hf $L\beta_4$	Teórico	9.5546		Cs $L\beta_1$ 4.619	W $L\beta_4$
	Lido	9.9038			
Hf $L\gamma_1$	Teórico	10.5209		Cs $L\gamma_1$ 5.279	Os $L\beta_3$
	Lido	10.5158			
Hf $L\gamma_2$	Teórico	10.8907			Ta $L\gamma_1$; Ir $L\beta_2$
	Lido	10.9189			
Hf $L\gamma_3$	Teórico	10.8907			Sm $L\gamma_2$
	Lido	10.9188			
Hf $L\gamma_4$	Teórico	11.2401			W $L\gamma_1$
	Lido	11.2768			
Hf L_1	Teórico	6.9596		K $K\beta$ 3.589	Co $K\alpha$; Nd $L\gamma$; Sm $L\gamma$; Gd $L\beta$
	Lido	6.9598			
Hf $L\eta$	Teórico	8.1393		Cs $L\alpha$ 4.286	
	Lido	8.1528			

(Nota: Dados teóricos tirados de [25, 26]).

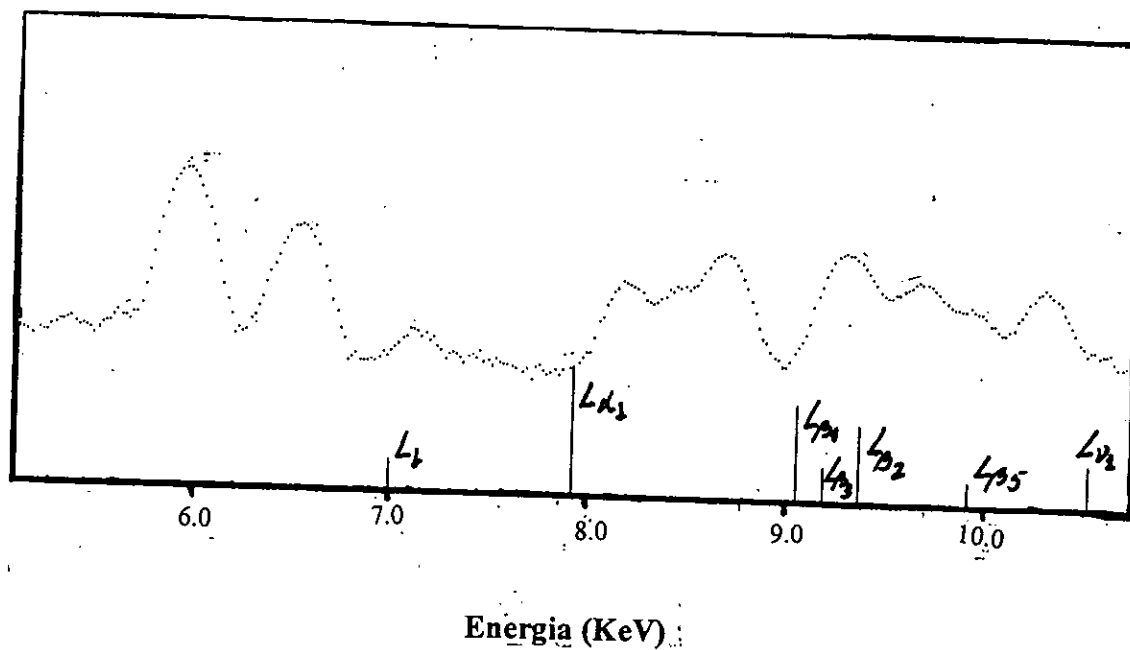


Figura 11. Espectro de háfnio.
(Amostra 4632)

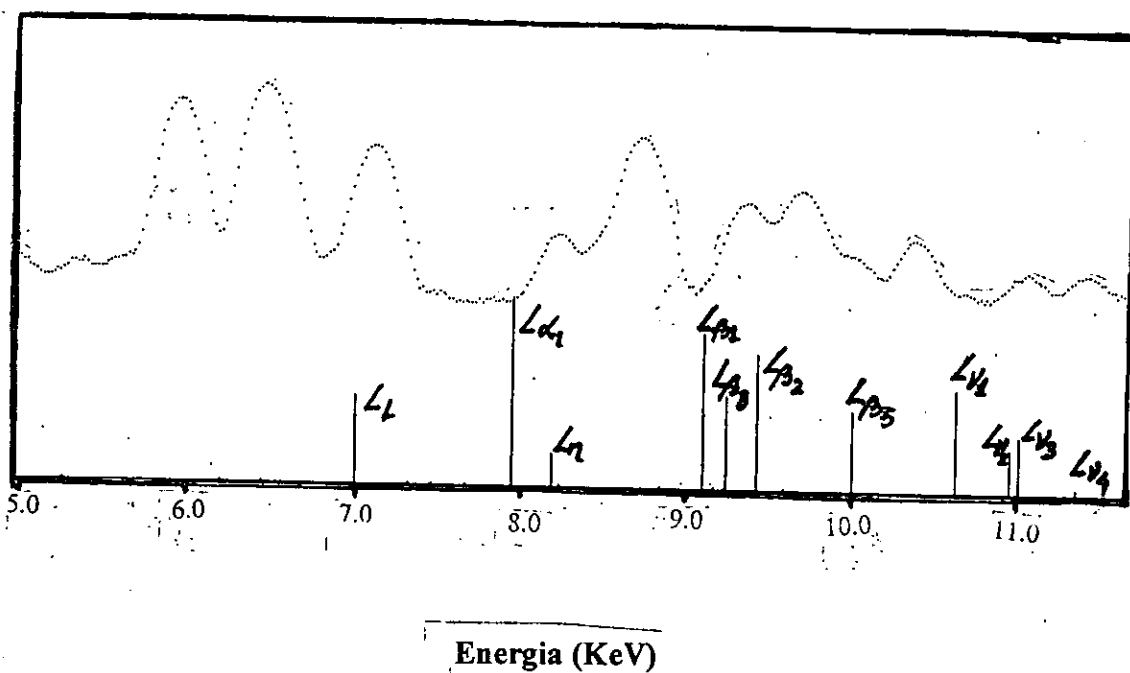


Figura 12. Espectro de háfnio.
(Amostra 4639)

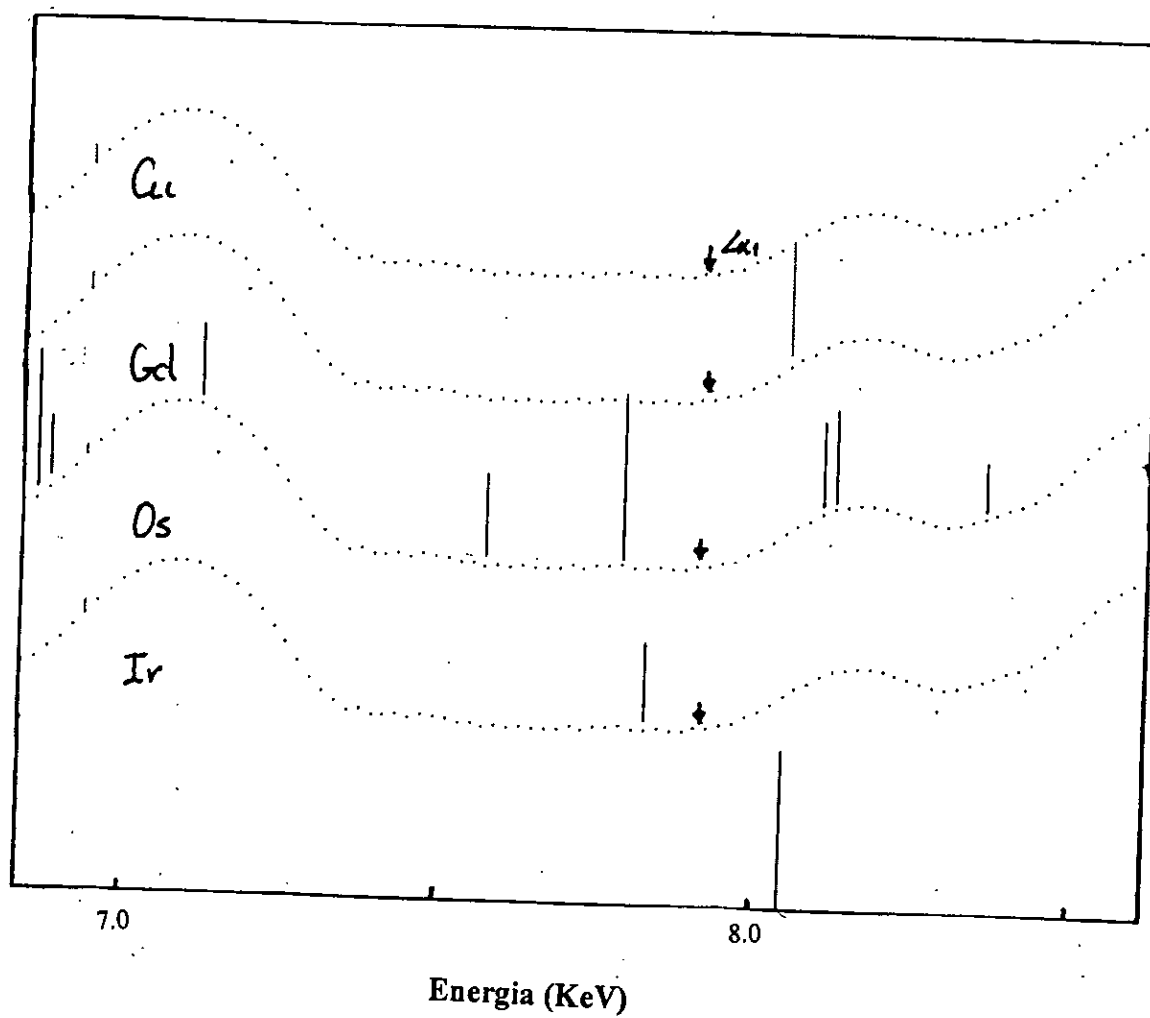


Figura 13. Interferências sobre a risca $L\alpha$ do espectro de háfnio.
(Amostra 4639)

8.4 Processamento informático para a obtenção das áreas correspondentes aos picos dos elementos presentes na amostra.

O programa Wapi, usado no processamento informático para a obtenção das áreas dos picos dos elementos presentes nas amostras de lepidolites em estudo, simula um espectro com os elementos impostos, conforme referido anteriormente. Este espectro simulado pelo computador é comparado com o espectro da amostra, através do critério de χ^2 .

O critério de χ^2 relativo compara as áreas do espectro simulado com as áreas do espectro real, o espectro registado da amostra. Esta comparação é feita porque as contagens das áreas, pelo programa, não podem ser feitas directamente no espectro registado. Assim o critério χ^2 vai indicar o grau de sobreposição entre os dois espectros. Em função do valor de χ^2 pode-se conhecer o nível de precisão do ajuste entre o espectro real e o simulado.

Na figura 14 apresentam-se os espectros (ajustes) de duas amostras, escolhidas a título de exemplo, com os respectivos resultados das contagens, nas tabelas correspondentes. Nas tabelas, na primeira coluna, estão indicados os elementos impostos com os respectivos números atómicos e os elementos com picos de fuga; na segunda coluna são indicadas as riscas $K\alpha$ e $L\alpha$, cujos picos foram contados; na terceira coluna indica-se o número de contagens obtidas por elemento no detector; na quarta coluna apresenta-se o desvio padrão referente ao número de contagens; na quinta coluna indica-se o número de contagens efectivas por elemento, corrigido devido a absorção pelos filtros de raios X usados para reduzir a interferência dos elementos leves, os elementos que apresentam teores elevados e; na sexta coluna apresenta-se a soma de todas as áreas de picos das diferentes riscas de cada elemento.

Na parte inferior do espectro é apresentado o resíduo dos erros variando em $\pm\xi$, que permite, a sua análise, ver qual é a qualidade do espectro obtido, relativamente ao espectro registado da amostra.

```

Nom du fichier : c:\wapi\port929
Identification :
Charge intégrée : Date :
Nombre de canaux : 1024
    
```

CHISQR=1.57E2

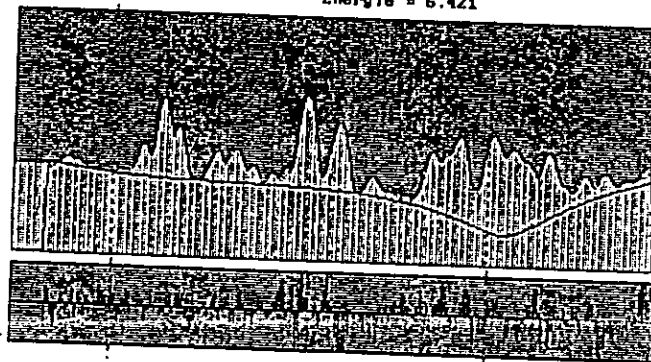
Mg 12	K	0.	-/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Al 13	Ka	166.	-/-	40.34	†	CORRIGE	41057.	SOMME	41711.
Si 14	Ka	709.	-/-	8.99	†	CORRIGE	23315.	SOMME	24065.
Ar 18	Ka	3E07.	-/-	7.33	†	CORRIGE	6E19.	SOMME	9515.
K- 19	Ka	109248.	-/-	1.25	†	CORRIGE	2C2119.	SOMME	230799.
Ca 20	Ka	0.	-/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Ti 22	Ka	1E54.	-/-	4.50	†	CORRIGE	2403.	SOMME	2794.
Mn 25	Ka	1E37E9.	-/-	1.14	†	CORRIGE	207E28.	SOMME	24237E.
Fe 26	Ka	5445.	-/-	3.39	†	CORRIGE	5955.	SOMME	69E1.
Zn 30	Ka	22E55.	-/-	1.60	†	CORRIGE	23E64.	SOMME	27E57.
Ga 31	Ka	2E0E1.	-/-	1.78	†	CORRIGE	21524.	SOMME	25213.
Ge 32	Ka	2E54.	-/-	4.56	†	CORRIGE	7731.	SOMME	3207.
Ru 44	La	276.	-/-	13.76	†	CORRIGE	958.	SOMME	1687.
Rh 45	La	1351.	-/-	14.01	†	CORRIGE	3122.	SOMME	5147.
Cd 48	La	958.	-/-	10.74	†	CORRIGE	1556.	SOMME	3E55.
Cs 55	La	3974.	-/-	7.69	†	CORRIGE	53E2.	SOMME	12990.
Sm 62	La	627.	-/-	7.66	†	CORRIGE	719.	SOMME	1E14.
Hf 72	La	223.	-/-	15.88	†	CORRIGE	23E.	SOMME	644.
Ta 73	La	77E1.	-/-	2.00	†	CORRIGE	E170.	SOMME	22E90.
N- 74	La	6209.	-/-	2.27	†	CORRIGE	6E54.	SOMME	18027.
Os 76	La	513.	-/-	12.68	†	CORRIGE	532.	SOMME	1192.
Ir 77	La	139.	-/-	44.52	†	CORRIGE	144.	SOMME	370.
Pt 78	La	0.	-/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Tl 81	La	5924.	-/-	2.87	†	CORRIGE	6076.	SOMME	14950.
Pb 82	La	779.	-/-	8.85	†	CORRIGE	758.	SOMME	2000.
Rn 84	K-	970.	-/-	7.77	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Pm 85	Ka	824.	-/-	8.03	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Pf 96	Fe	859.	-/-	12.33	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.

```

Dépouillement : 09/25/97 de : 12:01:43.75 à : 12:03:34.37
Programme utilisé: SYMETRIE Raies L à partir de Z= 42
Zone de dépouillement: canal 30 à 560 Energie: 13.00KeV Angle: 45.00°
DéTECTEUR : ariane
Matrice : N4632
Epaisseur : 1.00 G/CM2
: Al 10.8 †
: Ca 0.8 †
: Cs 0.3 †
: Fe 0.2 †
: K- 8.4 †
: Li 2.3 †
: Mn 0.5 †
: Na 0.6 †
: Rb 0.9 †
: Si 24.6 †
: -O 50.6 †
Absorbant : L'air 3.50 cm
    
```

```

12:04:13 Spectre sdata
Cdeb = 0 Ymax = Log Curseur = 292 Contenu = 2510
Cfin = 292 Energie = 6.421
    
```



1Help 2Marq.g 3Marq.d 4Zoom 5Init

Figura 14a. Ajuste do espectro da amostra 4632.


```

Nom du fichier : c:\wapi\port924
Identification :
Charge intégrée : Date :
Nombre de canaux : 1024
-----
CHISQR=2.3943
-----
Mg 12 K 0. -/- 0.60 % CORRIGE 0. SOMME 0.
Al 13 Ka 118. -/- 61.63 % CORRIGE 25055. SOMME 29490.
Si 14 Ka 2010. -/- 4.12 % CORRIGE 66161. SOMME 68200.
Ar 18 Ka 4446. -/- 3.22 % CORRIGE 10259. SOMME 11560.
K- 19 Ka 295809. -/- 0.50 % CORRIGE 554117. SOMME 622808.
Ca 20 Ka 202. -/- 59.64 % CORRIGE 119. SOMME 369.
Ti 22 Ka 1060. -/- 9.96 % CORRIGE 1374. SOMME 1597.
Cr 24 Ka 246. -/- 26.97 % CORRIGE 267. SOMME 335.
Mn 25 Ka 72475. -/- 0.97 % CORRIGE 81626. SOMME 55585.
Fe 26 Ka 1059. -/- 9.28 % CORRIGE 1166. SOMME 1261.
Co 27 Ka 77. -/- 55.50 % CORRIGE 83. SOMME 97.
Zn 30 Ka 2330. -/- 3.98 % CORRIGE 2428. SOMME 2825.
Ga 31 Ka 71927. -/- 1.08 % CORRIGE 74429. SOMME 87163.
Ge 32 Ka 5367. -/- 3.71 % CORRIGE 5822. SOMME 6485.
Ru 44 La 759. -/- 6.09 % CORRIGE 2629. SOMME 4632.
Pd 46 La 519. -/- 8.58 % CORRIGE 2267. SOMME 4462.
Cd 48 La 2029. -/- 6.78 % CORRIGE 4141. SOMME 6199.
Cs 55 La 16950. -/- 1.33 % CORRIGE 25846. SOMME 61908.
Sm 62 La 368. -/- 12.74 % CORRIGE 423. SOMME 1070.
Yb 70 La 320. -/- 15.69 % CORRIGE 341. SOMME 956.
Hf 72 La 369. -/- 13.09 % CORRIGE 411. SOMME 1122.
Ta 73 La 22122. -/- 1.27 % CORRIGE 23250. SOMME 64530.
W- 74 La 15631. -/- 1.42 % CORRIGE 16347. SOMME 45378.
Os 76 La 454. -/- 19.11 % CORRIGE 471. SOMME 1054.
Ir 77 La 0. -/- 0.00 % CORRIGE 0. SOMME 0.
Pt 78 La 0. -/- 0.00 % CORRIGE 0. SOMME 0.
Hg 80 La 605. -/- 13.71 % CORRIGE 828. SOMME 2044.
Tl 81 La 22096. -/- 1.56 % CORRIGE 22665. SOMME 55767.
Pb 82 La 2141. -/- 5.28 % CORRIGE 2152. SOMME 5493.
FK 94 K- 2768. -/- 3.55 % CORRIGE 0. SOMME 0.
PM 95 Mn 625. -/- 12.57 % CORRIGE 0. SOMME 0.
FF 96 Fe 2804. -/- 7.16 % CORRIGE 0. SOMME 0.
-----

```

```

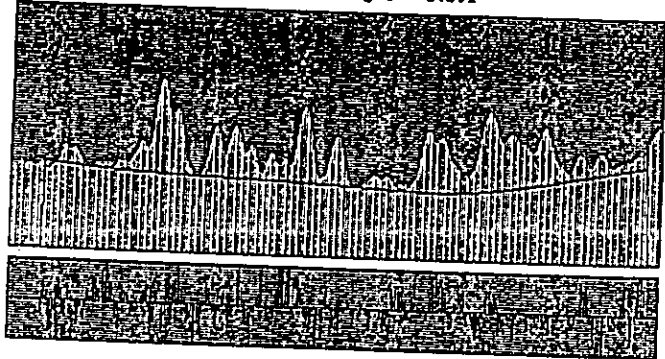
Dépouillement : 09/21/97 de : 15:39:32.06 à : 15:41:16.25
Programme utilisé: SYMETRIE' Raies L à partir de Z= 42
Zona de dépouillement: canal 30 à 560 Energie: 13.00KeV Angle: 45.60°
Détecteur : ariane
Matrice : N4633
Epaisseur : 1.00 G/CM2
: Al 7.9 %
: Ca 0.4 %
: Cs 0.4 %
: Fe 0.2 %
: K- 5.2 %
: Li 3.2 %
: Mn 0.1 %
: Na 0.3 %
: Rb 1.4 %
: Si 24.1 %
: -O 57.8 %
Absorbant : L'air 3.50 cm

```

```

15:41:35 Spectre sdata
Cdeb = 0 Vmax = Log Curseur = 296 Contenu = 1444
Cfin = 295 Energie = 6.501

```



d'origine
d'ajustées
Background

!Help 2Marq.g 3Marq.d 4Zoom 5init

Figura 14b. Ajuste do espectro da amostra 4633.

8.4.1 Discussão dos resultados do processamento informático.

Os teores de elementos determinados pelo programa Wapi são apresentados em número de contagens sobre as áreas dos picos $L\alpha$ e $K\alpha$, caso se trate de um elemento pesado ou leve respectivamente. Não existe presentemente uma forma que permita a conversão destes resultados nas unidades usuais de concentração devido a dificuldade de obtenção de materiais de referência adequados para elementos com teores tão baixos de ng/g a alguns $\mu\text{g/g}$, que é o caso dos elementos vestigiais e subvestigiais identificados e determinados no presente trabalho.

Para a análise dos "fittings" foi adoptado um χ^2 de 5, que corresponde a um número de graus de liberdade de $1(K = n - 1)$, onde n é igual a 2) para um nível de significância de $\alpha = 0.025$. Assim, a excepção de três amostras, nomeadamente 4641 e 4639, que apresentam χ^2 de 7.4328, 7.4283, as restantes amostras apresentam um χ^2 menor que 5.

O número de contagens é feito sobre os picos das riscas $K\alpha$ e $L\alpha$, não sendo feitas sobre os restantes picos de outras riscas. Por esta razão, um número de contagens igual a zero não deve conduzir ao afastamento da hipótese da ocorrência de um dado elemento na amostra, pois podem existir outras riscas deste elemento cujos picos foram excitados durante a irradiação da amostra com o feixe primário de raios X. Para ilustrar esta explicação pode ser tomado o exemplo de cálcio cuja presença é comprovada, nestas amostras em [6] e nas determinações por espectrofotometria de absorção atómica, previamente discutidas neste trabalho. Este elemento, apresenta contagens que não se revestem de qualquer significado analítico, quer pelo elevado erro (desvio padrão relativo) nas contagens, como é o caso da amostra 4633. Ou pela obtenção de uma contagem igual a zero, no caso da amostra 4632, como se pode ver das figuras 13a e 13b. O pico $K\alpha$ deste elemento sofre uma interferência do pico $K\beta$ de potássio, elemento presente em elevadas concentrações. Nas restantes amostras não foi imposto o elemento cálcio por piorar a qualidade do ajuste, elevando, portanto, o valor de χ^2 .

Outro aspecto a ter em conta na análise dos resultados do processamento informático é a natureza do desvio padrão relativo, para o qual valores elevados colocam em dúvida a validade das

contagens feitas nas áreas dos picos. Assim, no presente trabalho contagens com um desvio padrão relativo acima de 20% não foram consideradas (ou seja, elementos cujo número de contagens foi dado com um desvio na ordem dos 20% não foram consideradas).

Assim, as amostras 2377, 4662, 4633, 4636, 4632 e 6748 apresentam contagens sobre o Hf cujo valor pode ser considerado, pois o desvio padrão relativo sobre as contagens é inferior a 20%. A amostra 4639 apresenta um número de contagens cujo desvio padrão relativo é bastante baixo, 9.27%. Embora o seu valor de χ^2 seja superior ao adotado para análise, 7.4283, o seu número de contagens pode ser considerado de forma hipotética, devido ao seu desvio padrão relativo baixo. A amostra 4666 apresenta um número de contagens cujo desvio padrão relativo é de 22.59%, não podendo, por isso ser considerada tal contagem. A amostra 4641 não apresenta contagens sobre o Hf (não foi imposto pois sua imposição pior o ajuste).

Para as contagens de Pt e Ir, apenas a amostra 4639 apresenta números de contagens destes dois elementos que merecem apreciação. Estas contagens apresentam desvios padrão relativos que se encontram abaixo do limite estabelecido, embora esta amostra apresente um χ^2 elevado, como foi já referenciado. As restantes amostras apresentam contagens que não têm nenhum significado, pois nalguns casos o valor do desvio padrão relativo é bastante elevado, para um número de contagens baixo, como no caso das amostras 2377 (294 com RSD 39.49% para Ir), 4636 (81 com RSD 116.33% para Ir), 4632 (139 com RSD 44.52% para Ir), 6748 (137 com RSD 51.49% para Ir). Para Pt nenhuma destas amostras apresenta contagens, ou seja, todas apresentam um número de contagens que é igual a zero. Isto leva a confirmação da ocorrência de interferências na linha $L\alpha$ deste elemento, o que não possibilita as contagens. Estas contagens encontram-se nas tabelas apresentadas em anexo.

Os resultados da amostra não podem ser considerados para a análise devido ao seu elevado valor de χ^2 por isso não têm qualquer significado analítico.

Algumas tabelas apresentam números de contagens para elementos como ruténio, ródio, paládio, cádmio e prata que não se revestem de qualquer significado analítico, pois seus picos encontram-

se sobre a linha de base o que não possibilita o estudo destes elementos, pois sua análise está sujeita a interferência de fundo.

VIII Conclusões

Nas lepidolites analisadas para além dos elementos vestigiais e subvestigiais apresentados em [3,7,24] identificou-se também no presente trabalho a Pt usando a linha $L\beta_2$, tendo em conta as interferências do Ta, Ir, W ; Ir usando a riscas $L\beta_2$ com interferências de Hf, W, Ta, Tl, Pt e Ge; e o Hf usando a linha $L\alpha_1$, da qual se assinalam múltiplas interferências de Cu, Os, Ir, e Gd. Este método mostrou-se aplicável para a identificação de elementos em teores vestigiais, como são os casos dos elementos aqui estudados. Foi possível a determinação apenas de Hf pois este apresenta pico na sua risca $L\alpha$ sem interferências de picos fuga ou soma de elementos com teores elevados nas amostras.

Nos espectros de irídio a risca $L\alpha$ encontra-se camuflada pelo pico $K\alpha$ de gálio (9.241 KeV), elemento que se encontra presente nas amostras em estudo, tendo um pico de fluorescência bastante pronunciado. Por esta razão, recorreu-se à risca $L\beta$ para a confirmação da hipótese de ocorrência deste elemento. Outro elemento, presente em teores consideráveis (até 0.02 em algumas amostras), que pode estar na origem da não aparição do pico $L\alpha$ do irídio é o tântalo. As riscas $L\beta$ (9.342 KeV) do tântalo encontram-se muito próximas da risca $L\alpha$ de irídio (9.174KeV). Estes elementos podem estar, também, na camuflagem da risca $L\alpha$ de platina, já que se encontra na mesma região de energias (9.441 KeV).

O programa informático, aqui aplicado, se mostra limitado pois com ele não se pode fazer a análise de riscas que não são as principais, o que não permite a quantificação de elementos cujos espectros não apresentam as riscas principais com picos, como são os casos da Pt e Ir aqui discutidos previamente.

IX Bibliografia.

1. Figueiredo, M.O., et al, Synchrotron X-ray Fluorescence Analysis of Heavy Trace Elements in Light Silicate Minerals, *X-ray Spectrometry*, vol. 22, 1993, pp 248/251.
2. Mukhtar, S. et. al., Application of Total-reflection X-ray Fluorescence Spectrometry to Elemental Determinations in Water, Soil and Sewage Sludge Samples, *Analyst*, vol 116, 1991, pp333/338.
3. Figueiredo, M.O., et al, Lepidolites dos Pegmatitos da Zambézia, Moçambique: Estudo Geoquímico por FRX com Radiação do sincrotrão, *V Congresso Brasileiro de Geoquímica e III Congresso de Geoquímica dos países de Língua Portuguesa, Niterói/RJ, 1995.*
4. Potts, J.P., et al, Analysis of Silicate Rocks Using Field-portable X-ray Fluorescence Instrumentation Incorporating a Mercury(II) Iodide Detector: A Preliminary Assessment of Analytical Performance, *Analyst*, vol. 120, 1995, pp 1273/1278.
5. Basto, M.J., et al, Gold Assesment in Micas by XRF Using Synchrotron radiation, *Chemical Geology*, vol. 124, 1995, pp 83/90.
6. Chevallier, P. et al, Determination of Trace Elements in Aluminium with Synchrotron Radiation-Induced X-Ray Fluorescence, *X-Ray Spectrometry*, Vol. 20, 1991, pp 293/295.
7. Nunes, J. L., Contribution à L étude Minéralogique et Géochimique des Pegmatites du Mozambique, *Nancy, Sciences de la Terre, Septembre 1973.*
8. Dana, James D., Manual of Mineralogy, 20ª edição, *Jonh Wiley, New York - USA, 1985, pp 430/434.*
9. Cílek, V., Industrial Minerals of Mozambique, *Ministry of Mineral Resources, NGIM (Relatório), 1989, pp 100/105.*
10. Halliday, D. and R. Resnick, Física, vol. 4, 4ª edição, *Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. - Rio de Janeiro, Brasil, 1981, p 60.*
11. Jenkins, Ron X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Volume 99, Wiley Interscience Publication, New York - USA, 1988, 1/4, 51/73, pp 75/88.*
12. Birks, L.S., Chemical Analysis. X-ray Spectrochemical Analysis, vol. XI, *Interscience Publishers Inc., New York - USA.*

13. Delahay, P., Análisis Instrumental, 2ª edição, Edicion Revolucionaria e Instituto del Libro, Madrid - Espanha, 1967, pp 319/340.
14. Ewing, G.W., Métodos Instrumentais de Análise Química, vol 1, Edgard Blucher Ltda, São Paulo - Brazil, 1972, pp 166/187, 226/252.
15. Skoog, D. A. and West, D. M. Principles of Instrumental Analysis, 2ª edição, Saunders College Philadelphia - USA, 1980, pp 302/328, 336/338, 427/452.
16. Willard, H, et al, Análise Instrumental, 4ª edição, edição da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa-Portugal, 226/252, 352, 1965, pp 362/397.
17. Birks, L. S. X-ray spectrometry: historical perspective and projections for the future, *spectrochimica acta*, vol. 40B, N° 9, 1985, pp 1161-1985.
18. Carrondo, M.A., et al, Radiação do Sincrotrão. ESRF - European Synchrotron Radiation Facility, *Gazeta de Física*, vol 16, fasc. 4, 1983.
19. Smith, J.V., Synchrotron X-Ray Sources: Instrumental Characteristics. New Applications in Microanalysis, Tomography, Absorption Spectroscopy and Diffraction, *Analyst*, vol. 120, 1995, pp 1231/1243.
20. Chevallier, P., Synchrotron Radiation Applied to X-Ray Fluorescence Analysis, *Atomic and Solid State-Phisic*, Vol. 187, p 237/245.
21. Gonçalves, Mª de Lurdes S.S., Métodos Instrumentais para Análise de Soluções - Análise Quantitativa, 3ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 83/120, 1996, pp 139/143.
22. Jeffery, P.G. and D. Hutchison, Chemical Methods of Rock Analysis, 3ª edição, Pergamon Press, 1981, pp 180 e 369.
23. Rother, E., Spectra AA-10/20 - Operation Manual, varian Ptl, Ltd., 1986, Austrália.
24. Kin, F.D., Contribuição para o Estudo Geoquímico do Pegmatito de Nb-Ta de Muiane e Caracterização Geoquímica de Granitos da Província Tectónica de Moçambique, R.P. de Moçambique. *Teses de Dissertação. Academia de Minas de Freiberg. R.D.A.*, 1987.
25. Bearden, J.A., X-Ray Wavelengths, Table V.
26. Table of X-Ray Emission Energies (KeV), *PGT*.

ANEXOS

Nom du fichier : c:\wapi\port908
 Identification :
 Charge intégrée : Date :
 Nombre de canaux : 1024

CHISQR=2.6046

Mg 12	K	0.	-/-	0.00	✂	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Si 14	Ka	2468.	-/-	3.65	✂	CORRIGE	81232.	SOMME	81271.
Ar 18	Ka	1805.	-/-	21.23	✂	CORRIGE	4181.	SOMME	4701.
K- 19	Ka	242872.	-/-	0.72	✂	CORRIGE	616154.	SOMME	726474.
Ti 22	Ka	3676.	-/-	3.60	✂	CORRIGE	4763.	SOMME	5529.
Cr 24	Ka	106.	-/-	23.28	✂	CORRIGE	387.	SOMME	417.
Mn 25	Ka	331513.	-/-	0.71	✂	CORRIGE	374784.	SOMME	437737.
Fe 26	Ka	2744.	-/-	6.43	✂	CORRIGE	3021.	SOMME	3529.
Co 27	Ka	0.	-/-	0.00	✂	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Zn 30	Ka	22979.	-/-	1.29	✂	CORRIGE	23951.	SOMME	27959.
Ga 31	Ka	75042.	-/-	1.00	✂	CORRIGE	77852.	SOMME	50956.
Ge 32	Ka	7691.	-/-	2.90	✂	CORRIGE	7912.	SOMME	8292.
Ru 44	La	728.	-/-	6.95	✂	CORRIGE	2524.	SOMME	4446.
Pd 46	La	1345.	-/-	6.83	✂	CORRIGE	3463.	SOMME	6556.
Ag 47	La	1093.	-/-	33.11	✂	CORRIGE	2482.	SOMME	4816.
Cd 48	La	1876.	-/-	15.93	✂	CORRIGE	3828.	SOMME	7543.
Cs 55	La	14424.	-/-	1.44	✂	CORRIGE	19445.	SOMME	47127.
Sm 62	La	1169.	-/-	5.82	✂	CORRIGE	1342.	SOMME	3394.
Hf 72	La	400.	-/-	14.51	✂	CORRIGE	422.	SOMME	1154.
Ta 73	La	26221.	-/-	1.13	✂	CORRIGE	27545.	SOMME	76494.
W- 74	La	16193.	-/-	1.36	✂	CORRIGE	16924.	SOMME	47010.
Os 76	La	1040.	-/-	10.41	✂	CORRIGE	1061.	SOMME	2418.
Ir 77	La	294.	-/-	39.49	✂	CORRIGE	304.	SOMME	783.
Pt 78	La	0.	-/-	0.00	✂	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Hg 80	La	848.	-/-	14.48	✂	CORRIGE	872.	SOMME	2154.
Tl 81	La	21434.	-/-	1.55	✂	CORRIGE	21986.	SOMME	54097.
Pb 82	La	2636.	-/-	4.97	✂	CORRIGE	2699.	SOMME	6765.
FK 94	K-	3284.	-/-	3.19	✂	CORRIGE	0.	SOMME	0.
FM 95	Mn	1463.	-/-	6.40	✂	CORRIGE	0.	SOMME	0.
FF 96	Fe	2103.	-/-	8.65	✂	CORRIGE	0.	SOMME	0.

Dépouillement : 09/21/97 de : 14:14:40.69 à : 14:17:35.30
 Programme utilisé: SYMETRIE Raies L à partir de Z= 42
 Zone de dépouillement: canal 30 à 560 Energie: 13.00KeV Angle: 45.00°
 Détecteur : ariane
 Matrice : M2377
 Epaisseur : 1.00 G/Cy2
 : Al 13.6 ✂
 : Ca 0.4 ✂
 : Cs 0.4 ✂
 : Fe 0.2 ✂
 : K- 8.6 ✂
 : Li 2.6 ✂
 : Fe 0.3 ✂
 : Na 0.5 ✂
 : Rb 1.0 ✂
 : Si 23.0 ✂
 : -O 49.4 ✂
 Absorbant : L'air 3.50 cm

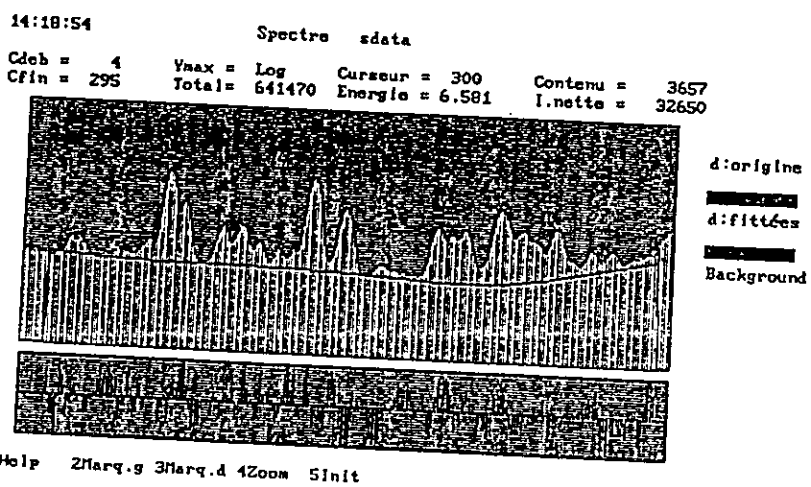


Figura 14. "Fitting" da amostra 2377 (Port 908) com a respectiva tabela com as contagens.

```

Nom du fichier : c:\wapi\port909
Identification :
Charge intégrée : Date :
Nombre de canaux : 1024
-----
CRISQR=2.7519
-----
Mg 12 K 0. +/- 0.00 % CORRIGE 0. SOMME 0.
Al 13 Ka 278. +/- 25.22 % CORRIGE 66622. SOMME 69648.
Si 14 Ka 1846. +/- 4.38 % CORRIGE 60767. SOMME 62665.
Ar 18 Ka 2754. +/- 4.17 % CORRIGE 6379. SOMME 7171.
K- 19 Ka 261376. +/- 0.73 % CORRIGE 463568. SOMME 552121.
Ti 22 Ka 4552. +/- 2.89 % CORRIGE 5658. SOMME 6656.
Cr 24 Ka 569. +/- 11.24 % CORRIGE 668. SOMME 802.
Mn 25 Ka 636654. +/- 0.64 % CORRIGE 718930. SOMME 839449.
Fe 26 Ka 43191. +/- 1.18 % CORRIGE 47560. SOMME 55264.
Co 27 Ka 469. +/- 14.23 % CORRIGE 507. SOMME 588.
Zn 30 Ka 133110. +/- 0.79 % CORRIGE 138743. SOMME 161956.
Ga 31 Ka 59566. +/- 1.02 % CORRIGE 62628. SOMME 72200.
Ge 32 Ka 6878. +/- 2.85 % CORRIGE 7076. SOMME 8311.
Ru 44 La 489. +/- 8.31 % CORRIGE 1695. SOMME 2965.
Pd 46 La 805. +/- 8.79 % CORRIGE 2073. SOMME 2922.
Cd 48 La 1898. +/- 6.43 % CORRIGE 3873. SOMME 7624.
Cs 55 La 10566. +/- 1.62 % CORRIGE 14245. SOMME 14528.
La 57 La 358. +/- 18.94 % CORRIGE 454. SOMME 1109.
Sm 62 La 2185. +/- 3.80 % CORRIGE 2508. SOMME 6278.
Hf 72 La 512. +/- 9.27 % CORRIGE 540. SOMME 1478.
Ta 73 La 21364. +/- 1.15 % CORRIGE 22434. SOMME 62303.
W- 74 La 17361. +/- 1.34 % CORRIGE 18156. SOMME 50402.
Os 76 La 933. +/- 10.73 % CORRIGE 969. SOMME 2167.
Ir 77 La 0. +/- 0.00 % CORRIGE 0. SOMME 0.
Pt 78 La 0. +/- 0.00 % CORRIGE 0. SOMME 0.
Au 79 La 0. +/- 0.00 % CORRIGE 0. SOMME 0.
Tl 81 La 16034. +/- 1.77 % CORRIGE 16447. SOMME 40469.
Pb 82 La 1583. +/- 6.56 % CORRIGE 1620. SOMME 4062.
FK 94 F- 2201. +/- 4.00 % CORRIGE 0. SOMME 0.
FM 95 Mn 2739. +/- 3.70 % CORRIGE 0. SOMME 0.
FP 96 Fe 1618. +/- 10.21 % CORRIGE 0. SOMME 0.

```

```

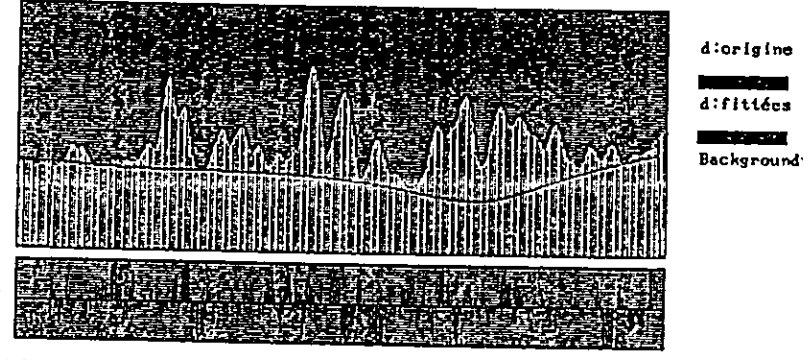
Dépouillement : 09/21/97 de : 15:12:56.70 à : 15:14:39.68
Programme utilisé: SYMETRIE' Kalés L à partir de Z= 42
Zone de dépouillement: canal 30 à 560 Energie: 13.00KeV Angle: 45.00°
DéTECTEUR : Ariane
Matrice : N4662
Epaisseur : 1.00 G/CM2
: Al 11.9 %
: Ca 1.8 %
: Cs 0.3 %
: Fe 1.2 %
: K- 9.2 %
: Li 2.6 %
: Mn 0.8 %
: Na 0.4 %
: Pb 1.0 %
: Si 24.3 %
: O 46.5 %
Absorbant : L'air 3.50 cm

```

```

15:15:03 Spectro sdata
Cdeb = 0 Ymax = Log Curseur = 292 Contenu = 11374
Cfin = 292 Energie = 6.421

```



```

!Help 2Marq.g 3Marq.d 4Zoom 5Init

```

Figura 15. "Fitting" da amostra 4662 (Port 909) com a respectiva tabela com as contagens.

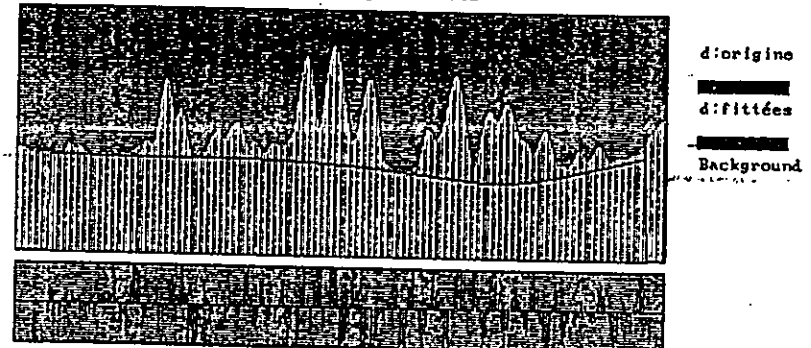
Nom du fichier : c:\wapi\port916
 Identification :
 Charge intégrée : Date :
 Nombre de canaux : 1024

CHISQR=7.4328

Al 13	Ka	451.	+/-	18.51	✗	CORRIGE	111384.	SOMME	113050.
Si 14	Ka	1513.	+/-	5.44	✗	CORRIGE	45807.	SOMME	51374.
Ar 18	Ka	4504.	+/-	2.56	✗	CORRIGE	10433.	SOMME	11729.
K- 19	Ka	286318.	+/-	0.61	✗	CORRIGE	525713.	SOMME	604811.
Ti 22	Ka	11119.	+/-	1.81	✗	CORRIGE	14408.	SOMME	16751.
Cr 24	Ka	1595.	+/-	7.23	✗	CORRIGE	1862.	SOMME	2170.
Mn 25	Ka	1358306.	+/-	0.48	✗	CORRIGE	1533747.	SOMME	1790432.
Fe 26	Ka	2563268.	+/-	0.46	✗	CORRIGE	2822554.	SOMME	2271475.
Co 27	Ka	15528.	+/-	2.49	✗	CORRIGE	16772.	SOMME	19390.
Ni 28	Ka	0.	+/-	0.00	✗	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Zn 30	Ka	571296.	+/-	0.52	✗	CORRIGE	595469.	SOMME	695100.
Ga 31	Ka	58002.	+/-	0.89	✗	CORRIGE	60020.	SOMME	70305.
Ge 32	Ka	5698.	+/-	3.53	✗	CORRIGE	5862.	SOMME	6884.
As 33	Ka	0.	+/-	0.00	✗	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Se 34	Ka	1450.	+/-	8.75	✗	CORRIGE	1479.	SOMME	1755.
Ru 44	La	564.	+/-	9.55	✗	CORRIGE	1956.	SOMME	3445.
Kd 48	La	2471.	+/-	5.76	✗	CORRIGE	5043.	SOMME	5939.
Cs 55	La	10140.	+/-	1.76	✗	CORRIGE	15670.	SOMME	33069.
Pr 59	La	1314.	+/-	7.19	✗	CORRIGE	1589.	SOMME	3920.
Nd 60	La	1438.	+/-	7.24	✗	CORRIGE	1706.	SOMME	4204.
Sm 62	La	5861.	+/-	2.73	✗	CORRIGE	6728.	SOMME	16706.
Gd 64	La	7181.	+/-	2.55	✗	CORRIGE	8038.	SOMME	19884.
Er 68	La	0.	+/-	0.00	✗	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Yb 70	La	313.	+/-	18.51	✗	CORRIGE	333.	SOMME	933.
Lu 71	La	0.	+/-	0.00	✗	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Ta 73	La	19658.	+/-	1.19	✗	CORRIGE	20642.	SOMME	57326.
W- 74	La	16453.	+/-	1.47	✗	CORRIGE	17206.	SOMME	47766.
Re 75	La	169.	+/-	114.52	✗	CORRIGE	176.	SOMME	462.
Os 76	La	3478.	+/-	4.25	✗	CORRIGE	3613.	SOMME	8083.
Hg 80	La	628.	+/-	20.73	✗	CORRIGE	645.	SOMME	1594.
Tl 81	La	10944.	+/-	2.19	✗	CORRIGE	11225.	SOMME	27620.
Pb 82	La	3717.	+/-	13.54	✗	CORRIGE	3806.	SOMME	9542.
FM 54	K-	2199.	+/-	4.55	✗	CORRIGE	0.	SOMME	0.
FM 55	Mn	5510.	+/-	2.62	✗	CORRIGE	0.	SOMME	0.
FF 96	Fe	9950.	+/-	2.38	✗	CORRIGE	0.	SOMME	0.

Dépoillement : 09/22/97 de : 15:47:19.20 à : 15:50:14.56
 Programme utilisé: SYMETRIS Raies L à partir de Z= 42
 Zone de dépoillement: canal 30 à 580 Energie: 13.00KeV Angle: 45.00°
 Détecteur : ariane
 Matrice : N4641
 Epaisseur : 1.00 G/CM2
 : Al 17.7 ✗
 : Ca 0.5 ✗
 : Cs 0.4 ✗
 : Fe 1.9 ✗
 : K- 8.7 ✗
 : Li 2.1 ✗
 : Mn 1.3 ✗
 : Na 1.1 ✗
 : Rb 0.8 ✗

15:51:00 Spectre sdata
 Cdeb = 0 Ymax = Log Cursour = 298 Contenu = 79250
 Cfin = 298 Energie = 6.541



Help ZMarq.g ZMarq.d ZZoom Sinit

Figura 16. "Fitting" da amostra 4641 (Port 916) com a respectiva tabela com as contagens.

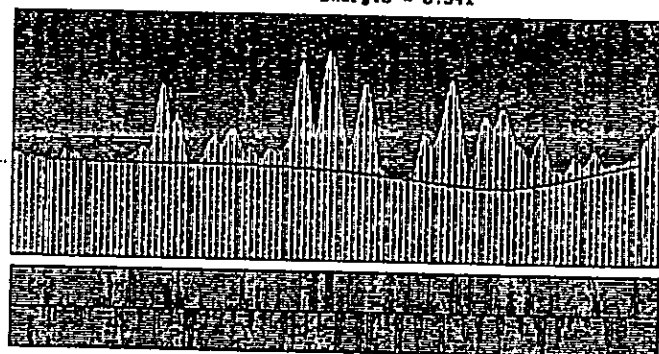
Nom du fichier : c:\wapi\port916
 Identification :
 Charge intégrée : Date :
 Nombre de canaux : 1024

CHISQR=7.4328

Al 13	Ka	451.	-/-	18.51	†	CORRIGE	111364.	SOMME	113050.
Si 14	Ka	1513.	-/-	5.44	†	CORRIGE	49807.	SOMME	53374.
Ar 18	Ka	4504.	-/-	2.56	†	CORRIGE	10433.	SOMME	11729.
Y- 19	Ka	266318.	-/-	0.61	†	CORRIGE	525713.	SOMME	604811.
Ti 22	Ka	11119.	-/-	1.81	†	CORRIGE	14468.	SOMME	16751.
Cr 24	Ka	1555.	-/-	7.23	†	CORRIGE	1862.	SOMME	2170.
Mn 25	Ka	1358506.	-/-	0.48	†	CORRIGE	1533947.	SOMME	1790432.
Fe 26	Ka	2563268.	-/-	0.46	†	CORRIGE	2822554.	SOMME	3271475.
Co 27	Ka	15528.	-/-	2.49	†	CORRIGE	16772.	SOMME	19290.
Ni 28	Ka	0.	-/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Zn 30	Ka	571256.	-/-	0.52	†	CORRIGE	595469.	SOMME	695100.
Ga 31	Ka	58002.	-/-	0.89	†	CORRIGE	60020.	SOMME	70305.
Ge 32	Ka	5658.	-/-	3.53	†	CORRIGE	5662.	SOMME	6884.
As 33	Ka	0.	-/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Se 34	Ka	1450.	-/-	8.75	†	CORRIGE	1479.	SOMME	1755.
Ru 44	La	564.	-/-	9.55	†	CORRIGE	1956.	SOMME	3445.
Cd 48	La	2471.	-/-	5.76	†	CORRIGE	5043.	SOMME	5939.
Cs 55	La	10140.	-/-	1.76	†	CORRIGE	13670.	SOMME	33069.
Pr 59	La	1314.	-/-	7.19	†	CORRIGE	1589.	SOMME	3920.
Nd 60	La	1438.	-/-	7.24	†	CORRIGE	1706.	SOMME	4204.
Sm 62	La	5861.	-/-	2.73	†	CORRIGE	6728.	SOMME	16706.
Gd 64	La	7181.	-/-	2.55	†	CORRIGE	8038.	SOMME	19884.
Er 68	La	0.	-/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Yb 70	La	313.	-/-	38.51	†	CORRIGE	333.	SOMME	933.
Lu 71	La	0.	-/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Ta 73	La	15658.	-/-	1.19	†	CORRIGE	20642.	SOMME	57326.
W- 74	La	16453.	-/-	1.47	†	CORRIGE	17206.	SOMME	47766.
Re 75	La	169.	-/-	114.52	†	CORRIGE	176.	SOMME	462.
Os 76	La	3478.	-/-	4.25	†	CORRIGE	3613.	SOMME	6063.
Hg 80	La	628.	-/-	20.73	†	CORRIGE	645.	SOMME	1594.
Tl 81	La	10944.	-/-	2.19	†	CORRIGE	11225.	SOMME	27620.
Pb 82	La	3717.	-/-	13.54	†	CORRIGE	3806.	SOMME	9542.
K- 54	K-	2199.	-/-	4.55	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Fm 55	Mn	5510.	-/-	2.62	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
FP 56	Fe	9950.	-/-	2.38	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.

Dépeuillement : 09/22/97 de : 15:47:19.20 à : 15:50:14.56
 Programme utilisé: SYMETRIE Raies L à partir de Z= 42
 Zone de dépeuillement: canal 30 à 560 Energie: 13.00KeV Angle: 45.00°
 Détecteur : ariane
 Matrice : N4641
 Epaisseur : 1.00 G/CM2
 : Al 17.7 †
 : Ca 0.5 †
 : Cs 0.4 †
 : Fe 1.9 †
 : K- 8.7 †
 : Li 2.1 †
 : Mn 1.3 †
 : Na 1.1 †
 : Kb 0.8 †

15:51:00 Spectre sdata
 Cdeb = 0 Yaax = Log Curseur = 298 Contenu = 79250
 Cfin = 298 Energie = 6.541



d:origine
 d:fittées
 Background

1Help 2Marq.g 3Marq.d 4Zoom 5Init

Figura 16. "Fitting" da amostra 4641 (Port 916) com a respectiva tabela com as contagens.

```

Nom du fichier : c:\wapi\port925
Identification :
Charge intégrée : Date :
Nombre de canaux : 1024
-----
CHISQR=2.5761
-----
Mg 12 K 0. +/- 0.00 % CORRIGE 0. SOMME 0.
Si 14 Ka 2172. +/- 3.73 % CORRIGE 72457. SOMME 73722.
Ar 18 Ka 1163. +/- 20.26 % CORRIGE 3157. SOMME 3549.
K- 19 Ka 311656. +/- 0.77 % CORRIGE 576592. SOMME 658401.
Ti 22 Ka 1144. +/- 8.22 % CORRIGE 1741. SOMME 2025.
Mn 25 Ka 95525. +/- 0.50 % CORRIGE 112379. SOMME 131256.
Fe 26 Ka 1660. +/- 6.75 % CORRIGE 5827. SOMME 7132.
Zn 30 Ka 6376. +/- 2.20 % CORRIGE 6646. SOMME 7758.
Ga 31 Ka 72691. +/- 1.05 % CORRIGE 75220. SOMME 86109.
Ge 32 Ka 5601. +/- 3.56 % CORRIGE 5742. SOMME 6768.
Ru 44 La 662. +/- 6.55 % CORRIGE 2293. SOMME 4039.
Rh 45 La 2924. +/- 7.40 % CORRIGE 6711. SOMME 11161.
Cd 48 La 2458. +/- 5.66 % CORRIGE 5016. SOMME 5880.
Cs 55 La 20564. +/- 1.27 % CORRIGE 27723. SOMME 67170.
Sm 62 La 410. +/- 10.90 % CORRIGE 471. SOMME 1189.
Hf 72 La 307. +/- 14.87 % CORRIGE 324. SOMME 866.
Ta 73 La 21577. +/- 1.25 % CORRIGE 22658. SOMME 62923.
W- 74 La 16492. +/- 1.34 % CORRIGE 17247. SOMME 47878.
Os 76 La 649. +/- 13.53 % CORRIGE 674. SOMME 1509.
Ir 77 La 81. +/- 116.33 % CORRIGE 84. SOMME 216.
Pt 78 La 0. +/- 0.00 % CORRIGE 0. SOMME 0.
Hg 80 La 828. +/- 13.46 % CORRIGE 851. SOMME 2102.
Tl 81 La 22719. +/- 1.52 % CORRIGE 23304. SOMME 57358.
Pb 82 La 1849. +/- 5.84 % CORRIGE 1893. SOMME 4746.
FK 94 K- 2904. +/- 3.24 % CORRIGE 0. SOMME 0.
FM 95 Mn 625. +/- 12.61 % CORRIGE 0. SOMME 0.
FF 96 Fe 2880. +/- 7.09 % CORRIGE 0. SOMME 0.

```

```

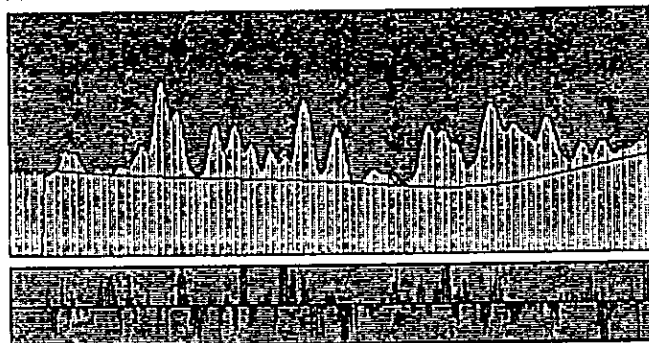
Dépouillement : 09/25/97 de : 11:12:04.53 à : 11:14:57.11
Programme utilisé: SYMETRIE' Kales L à partir de Z= 42
Zone de dépouillement: canal 30 à 580 Energie: 13.00KeV Angle: 45.00°
Détecteur : ariane
Matrice : N4616
Epaisseur : 1.00 G/CM2
: Al 11.1 %
: Ca 0.6 %
: Cs 0.5 %
: Fe 0.3 %
: K- 8.7 %
: Li 2.7 %
: Mn 0.2 %
: Na 0.3 %
: Pb 1.1 %
: Si 23.9 %
: -O 50.6 %
Absorbant : L'air 3.50 cm

```

```

11:16:24 Specire sdata
Cdeb = 0 Ymax = Log Curseur = 292 Contenu = 1278
Cfin = 292 Energie = 6.421

```



```

d:origines
d:fittées
Background

```

```

!Help 2!Marq.g 3!Marq.d 4Zoom 5init

```

Figura 17. "Fitting" da amostra 4636 (Port 925) com a respectiva tabela de contagens.

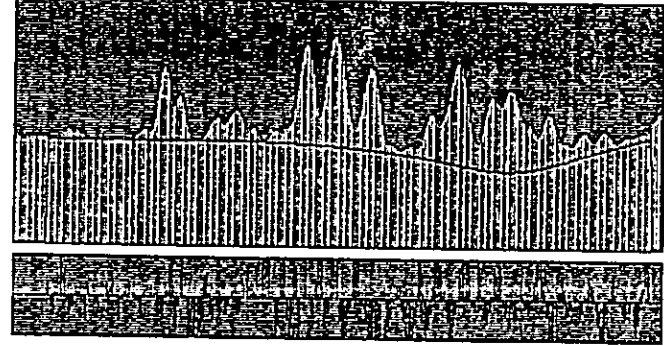
Nom du fichier : c:\wapi\port952
 Identification :
 Charge intégrée : Date :
 Nombre de canaux : 1024

CHISQR=7.4263

Mg 12	K	1.	+/-	*****	†	CORRIGE	4851.	SOMME	4851.
Si 14	Ka	2552.	+/-	4.46	†	CORRIGE	77403.	SOMME	78830.
Ar 18	Ka	3418.	+/-	4.71	†	CORRIGE	7917.	SOMME	8900.
K- 19	Ka	351184.	+/-	0.56	†	CORRIGE	649721.	SOMME	741802.
Ti 22	Ka	12986.	+/-	1.70	†	CORRIGE	16627.	SOMME	19562.
Cr 24	Ka	2441.	+/-	5.20	†	CORRIGE	2849.	SOMME	3322.
Mn 25	Ka	1605632.	+/-	0.44	†	CORRIGE	1813016.	SOMME	2126211.
Fe 26	Ka	2628627.	+/-	0.42	†	CORRIGE	2894524.	SOMME	3346142.
Co 27	Ka	16813.	+/-	2.38	†	CORRIGE	18161.	SOMME	20578.
Zn 30	Ka	665133.	+/-	0.48	†	CORRIGE	693276.	SOMME	809273.
Ga 31	Ka	71258.	+/-	0.84	†	CORRIGE	73736.	SOMME	86372.
Ge 32	Ka	8375.	+/-	2.61	†	CORRIGE	8616.	SOMME	10119.
Ru 44	La	440.	+/-	15.04	†	CORRIGE	1524.	SOMME	2684.
Pd 46	La	987.	+/-	11.14	†	CORRIGE	2541.	SOMME	4809.
Cd 48	La	2243.	+/-	7.05	†	CORRIGE	4577.	SOMME	9014.
Cs 55	La	11553.	+/-	1.66	†	CORRIGE	16114.	SOMME	19007.
Sm 62	La	7852.	+/-	2.25	†	CORRIGE	9015.	SOMME	22304.
Gd 64	La	7724.	+/-	2.76	†	CORRIGE	8645.	SOMME	21187.
Ho 67	La	0.	+/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Yb 70	La	595.	+/-	12.62	†	CORRIGE	1060.	SOMME	2970.
Lu 71	La	0.	+/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Hf 72	La	1177.	+/-	9.27	†	CORRIGE	1241.	SOMME	3396.
Ta 73	La	26596.	+/-	1.06	†	CORRIGE	27928.	SOMME	77561.
W- 74	La	21018.	+/-	1.34	†	CORRIGE	21981.	SOMME	61020.
Os 76	La	4481.	+/-	3.63	†	CORRIGE	4654.	SOMME	10413.
Ir 77	La	1690.	+/-	7.78	†	CORRIGE	1750.	SOMME	4500.
Pt 78	La	787.	+/-	17.42	†	CORRIGE	813.	SOMME	2054.
Hg 80	La	1588.	+/-	8.55	†	CORRIGE	1632.	SOMME	4031.
Tl 81	La	16011.	+/-	1.60	†	CORRIGE	16423.	SOMME	40430.
Pb 82	La	1640.	+/-	8.56	†	CORRIGE	1679.	SOMME	4210.
FK 94	K-	3398.	+/-	3.50	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
FM 95	Mn	5931.	+/-	2.66	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
FF 96	Fe	10414.	+/-	2.42	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.

Dépouillement : 05/21/97 Ce : 16:17:22.56 à : 16:19:41.37
 Programme utilisé: SYMETRIE' Raies L à partir de Z= 42
 Zone de dépouillement: canal 30 à 560 Energie: 13.00KeV Angle: 45.00°
 Détecteur : ariane
 Matrice : In4639
 Epaisseur : 1.00 G/CM2
 : Al 13.2 †
 : Ca 0.6 †
 : Cs 0.3 †
 : Fe 2.0 †
 : K- 8.7 †
 : Li 2.3 †
 : Mn 1.6 †
 : Na 1.6 †
 : Rb 0.9 †
 : Si 11.5 †
 : -O 48.2 †

16:20:13 Spectre sdata
 Cdeb = 0 Ymax = Log Curseur = 294 Contenu = 255049
 Cfin = 294 Energie = 6.461



d'origine
 d:fittées
 Background

!Help ZMarq.g.3Marq.d.4Zoom Sinit

Figura 18. "Fitting" da amostra 4639 (Port 952) com a respectiva tabela de contagens.

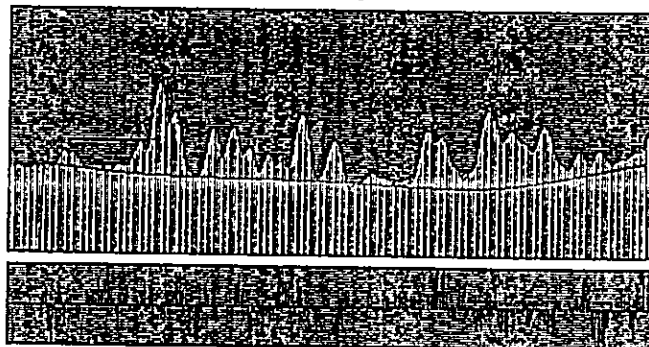
Nom du fichier : c:\wapi\port930
 Identification :
 Charge intégrée : Date :
 Nombre de canaux : 1024

CHISQR=1.E5E0

Mg 12	K	0.	+/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Si 14	Ka	1535.	+/-	4.78	†	CORRIGE	50566.	SOMME	52063.
Ar 16	Ka	4450.	+/-	3.24	†	CORRIGE	30308.	SOMME	12569.
K- 19	Ka	217526.	+/-	0.95	†	CORRIGE	402443.	SOMME	455554.
Ti 22	Ka	720.	+/-	12.64	†	CORRIGE	534.	SOMME	1086.
Cr 24	Ka	126.	+/-	46.42	†	CORRIGE	147.	SOMME	172.
Mn 25	Ka	40527.	+/-	1.22	†	CORRIGE	45761.	SOMME	53449.
Fe 26	Ka	540.	+/-	9.02	†	CORRIGE	1035.	SOMME	1208.
Co 27	Ka	0.	+/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Zn 30	Ka	1246.	+/-	5.87	†	CORRIGE	1259.	SOMME	1526.
Ga 31	Ka	51607.	+/-	1.29	†	CORRIGE	53401.	SOMME	62552.
Ge 32	Ka	3719.	+/-	4.52	†	CORRIGE	5826.	SOMME	4494.
Ru 44	La	529.	+/-	7.75	†	CORRIGE	1634.	SOMME	3231.
Rd 46	La	810.	+/-	9.20	†	CORRIGE	2067.	SOMME	2950.
Cd 48	La	1393.	+/-	8.71	†	CORRIGE	2843.	SOMME	5605.
Cs 55	La	14017.	+/-	1.57	†	CORRIGE	18897.	SOMME	45785.
Sm 62	La	168.	+/-	24.03	†	CORRIGE	153.	SOMME	489.
Gd 64	La	0.	+/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Hf 72	La	169.	+/-	22.59	†	CORRIGE	199.	SOMME	545.
Ta 73	La	16582.	+/-	1.49	†	CORRIGE	17413.	SOMME	43355.
W- 74	La	11228.	+/-	1.67	†	CORRIGE	11742.	SOMME	32597.
Os 76	La	373.	+/-	20.58	†	CORRIGE	387.	SOMME	866.
Ir 77	La	0.	+/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Pt 78	La	0.	+/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Hg 80	La	607.	+/-	15.76	†	CORRIGE	624.	SOMME	1542.
Tl 81	La	15794.	+/-	1.88	†	CORRIGE	16201.	SOMME	25862.
Pb 82	La	1740.	+/-	5.82	†	CORRIGE	1782.	SOMME	4467.
FK 54	K-	1924.	+/-	4.36	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
FM 55	Mn	379.	+/-	18.17	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
FF 56	Fe	1659.	+/-	9.28	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.

Dépeuillement : 09/21/97 de : 15:55:04.31 à : 15:57:08.55
 Programme utilisé: SYMETRIE Rates L à partir de Z= 42
 Zone de dépeuillement: canal 10 à 580 Energie: 13.00keV Angle: 45.00°
 Détecteur : ariane
 Matrice : N4666
 Epaisseur : 1.00 G/CM2
 : Al 11.6 †
 : Ca 0.5 †
 : Cs 0.5 †
 : Fe 0.3 †
 : K- 8.3 †
 : Li 2.5 †
 : Fe 0.1 †
 : Na 0.5 †
 : Pb 1.0 †
 : Si 24.8 †
 : -O 49.9 †
 Absorbant : L'air 1.50 cm

15:57:56 Spectre sdata
 Cdeb = 0 Ymax = Log Curseur = 294 Contenu = 788
 Cfin = 294 Energie = 6.461



d:origina
 d:fittées
 Background

1Hhelp 2Harg.g 3Harg.d 4Zoom 5init

Figura 19. "Fitting" da amostra 4666 (Port 930) com a respectiva tabela de contagens.

```

Nom du fichier : c:\wapi\port931
Identification :
Charge intégrée : Date :
Nombre de canaux : 1024
-----
CHISQR=1.5553

```

Mg 12	K	0.	-/-	0.00 %	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Si 14	Na	654.	-/-	8.50 %	CORRIGE	22635.	SOMME	22643.
Ar 18	Na	5338.	-/-	2.43 %	CORRIGE	12365.	SOMME	12302.
K- 19	Na	77807.	-/-	1.22 %	CORRIGE	143950.	SOMME	164374.
Mn 25	Na	71021.	-/-	1.22 %	CORRIGE	80195.	SOMME	93656.
Fe 26	Na	56606.	-/-	1.15 %	CORRIGE	64534.	SOMME	75137.
Co 27	Na	524.	-/-	12.56 %	CORRIGE	566.	SOMME	656.
Zn 30	Na	55071.	-/-	1.27 %	CORRIGE	61571.	SOMME	71672.
Ga 31	Na	26619.	-/-	1.64 %	CORRIGE	27540.	SOMME	32260.
Ge 32	Na	6513.	-/-	2.76 %	CORRIGE	6700.	SOMME	7869.
Er 35	Na	0.	-/-	0.00 %	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Cs 55	La	12043.	-/-	1.73 %	CORRIGE	16225.	SOMME	19228.
Sm 62	La	471.	-/-	11.41 %	CORRIGE	541.	SOMME	1263.
Zf 72	La	224.	-/-	17.84 %	CORRIGE	236.	SOMME	646.
Ta 73	La	13120.	-/-	1.65 %	CORRIGE	13977.	SOMME	16824.
W- 74	La	2459.	-/-	4.09 %	CORRIGE	2571.	SOMME	7136.
Os 76	La	336.	-/-	22.65 %	CORRIGE	349.	SOMME	780.
Ir 77	La	137.	-/-	51.49 %	CORRIGE	142.	SOMME	365.
Pt 78	La	0.	-/-	0.00 %	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Hg 80	La	665.	-/-	15.46 %	CORRIGE	684.	SOMME	1669.
Tl 81	La	12440.	-/-	2.07 %	CORRIGE	12760.	SOMME	15395.
Pb 82	La	316.	-/-	21.10 %	CORRIGE	324.	SOMME	612.
FM 94	K-	717.	-/-	9.05 %	CORRIGE	0.	SOMME	0.
PM 95	Mn	486.	-/-	13.73 %	CORRIGE	0.	SOMME	0.
FF 96	Fe	1658.	-/-	9.48 %	CORRIGE	0.	SOMME	0.

```

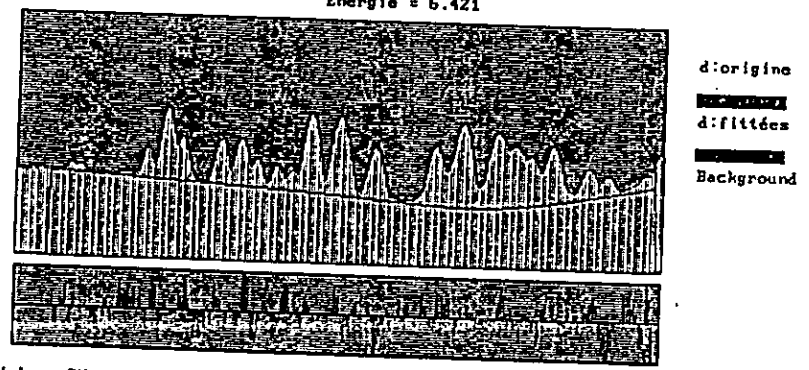
Dépouillement : 05/25/97 Ce : 12:26:16.46 à : 12:16:33.06
Programme utilisé: SYMETRIE Raies L à partir de Z= 42
Zone de dépouillement: canal 30 à 580 Energie: 13.00KeV Angle: 45.00°
Détecteur : ariane
Matrice : M6748
Epaisseur : 1.00 G/CM2
: Al 16.5 %
: Ca 0.4 %
: Cs 0.6 %
: Fe 0.7 %
: K- 6.9 %
: Li 1.6 %
: Mn 0.3 %
: Na 0.6 %
: Rb 1.4 %
: V- 1.0 %
: Si 23.5 %
: -O 46.5 %
Absorbant : L'air 3.50 cm

```

```

12:18:50 Spectre sdata
Cdeb = 0 Ymax = Log Curseur = 292 Contenu = 7157
Cfin = 292 Energie = 6.421

```



```

1Help 2Marq.g 3Marq.d 4Zoom 5Init

```

Figura 20. "Fitting" da amostra 6735 (Port 931) com a respectiva tabela de contagens.

LURE/DCI - FLUORESCENCE X - Ligne D15a

Nom du fichier : c:\wapi\port933
 Identification :
 Charge intégrée : Date :
 Nombre de canaux : 1024

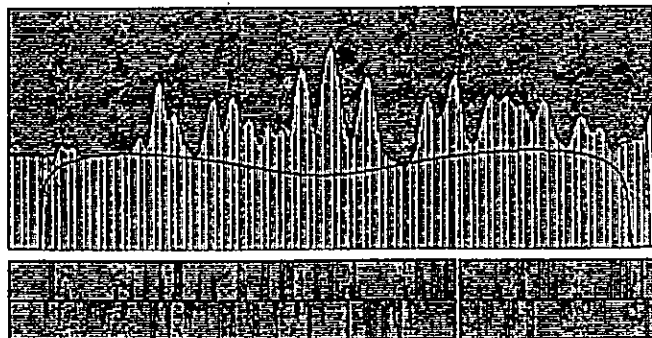
CHISQR=21.418

Na 11	K	17532.	+/-	15.63	†	CORRIGE	*****	SOMME	*****
Mg 12	K	1808.	+/-	6.36	†	CORRIGE	14067290.	SOMME	14067290.
Al 13	Ka	1559.	+/-	6.86	†	CORRIGE	385175.	SOMME	390934.
Si 14	Ka	2468.	+/-	3.97	†	CORRIGE	81214.	SOMME	81703.
Ar 18	Ka	5622.	+/-	2.47	†	CORRIGE	13023.	SOMME	14639.
K- 19	Ka	224269.	+/-	0.70	†	CORRIGE	414917.	SOMME	475695.
Cr 24	Ka	1189.	+/-	13.00	†	CORRIGE	1387.	SOMME	1615.
Mn 25	Ka	558225.	+/-	0.62	†	CORRIGE	630327.	SOMME	735903.
Fe 26	Ka	1952435.	+/-	0.55	†	CORRIGE	2149932.	SOMME	2499366.
Co 27	Ka	10626.	+/-	3.12	†	CORRIGE	11478.	SOMME	13280.
Zn 30	Ka	367897.	+/-	0.66	†	CORRIGE	383464.	SOMME	447615.
Ga 31	Ka	29467.	+/-	1.71	†	CORRIGE	30492.	SOMME	35717.
Ge 32	Ka	53703.	+/-	1.14	†	CORRIGE	55247.	SOMME	64885.
As 33	Ka	2961.	+/-	5.03	†	CORRIGE	3032.	SOMME	3561.
Se 34	Ka	0.	+/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Br 35	Ka	0.	+/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Ru 44	La	155.	+/-	39.67	†	CORRIGE	537.	SOMME	945.
Cd 48	La	118.	+/-	111.33	†	CORRIGE	242.	SOMME	476.
Sn 50	La	1054.	+/-	23.16	†	CORRIGE	1838.	SOMME	3763.
Sb 51	La	0.	+/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Cs 55	La	83604.	+/-	0.83	†	CORRIGE	112709.	SOMME	273696.
Ba 56	La	2630.	+/-	6.09	†	CORRIGE	3433.	SOMME	8302.
Pr 59	La	4409.	+/-	3.39	†	CORRIGE	5330.	SOMME	12989.
Gd 64	La	6788.	+/-	2.28	†	CORRIGE	7597.	SOMME	19054.
Tb 65	La	6520.	+/-	6.31	†	CORRIGE	7221.	SOMME	17376.
Tm 69	La	0.	+/-	0.00	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
Hf 72	La	164.	+/-	47.51	†	CORRIGE	173.	SOMME	475.
Ta 73	La	101473.	+/-	0.75	†	CORRIGE	106556.	SOMME	295874.
W- 74	La	28694.	+/-	1.23	†	CORRIGE	30008.	SOMME	83292.
Hg 80	La	7222.	+/-	3.16	†	CORRIGE	7423.	SOMME	18335.
Tl 81	La	64172.	+/-	0.88	†	CORRIGE	86340.	SOMME	212418.
Po 84	La	4699.	+/-	6.03	†	CORRIGE	4796.	SOMME	11815.
FX 94	K-	2330.	+/-	4.51	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
FM 95	Mn	4667.	+/-	3.92	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.
FP 96	Fe	23206.	+/-	72.25	†	CORRIGE	0.	SOMME	0.

Dépollissement : 09/29/97 de : 16:23:40.29 à : 16:25:01.25
 Programme utilisé: SYMETRIE Raies L à partir de Z= 42
 Zone de dépollissement: canal 30 à 580 Energie: 13.00KeV Angle: 45.00°
 Détecteur : ARIANE

Matrice : m6735
 Epaisseur : 1.00 G/CM2
 : Al 11.7 †
 : Ca 1.0 †
 : Cs 1.8 †
 : Fe 1.8 †
 : K- 8.2 †
 : Li 2.0 †
 : Mn 0.8 †
 : Na 0.8 †
 : Rb 1.8 †

16:25:18 Spectre sdata
 Cdeb = 0 Ymax = Log Curseur = 292 Contenu = 216648
 Cfin = 292 Energie = 6.421



iHelp 2Marq.g 3Marq.d 4Zoom 5init

Figura 21. "Fitting" da amostra 6735 (Port 933) com a respectiva tabela de contagens.