NÃO CIRCULA

Francis
Evansh.

ADAPTAÇÃO DE PADRÕES ESPECTROGRÁFICOS PARA ANÁLISE
DE MINERAIS E ROCHAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900009700

Trabalho apresentado para a obtenção de Grau de Mestre em
Geologia

Mária Szikszay

Orientador : Dr. Viktor Leinz
Departamento de Geologia e Paleontologia
Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras
Universidade de São Paulo

São Paulo, Dezembro de 1969

I n d i c e

pág.

I. RESUMO	3
II. INTRODUÇÃO	3
III. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS PADRÕES . . .	5
Generalidades	5
Aparelhos	6
Condições de trabalho	7
A - Preparação da Base Matriz . . .	8
a - Origem do material	8
b - Proporções e trituração dos minerais	8
c - Obtenção de padrão pulveri- zado	11
d - Impurezas	11
e - Pesagem	12
f - Análise quantitativa de ele- mentos traços como impurezas na base matriz	12
B - Padrões	15
a - Padrões primários e diluições . . .	15
IV. MÉTODOS DE ANÁLISE QUANTITATIVA . . .	21
a - Princípios gerais	21
b - Tipos usados	22
c - Comparação de métodos . . .	24
V. CONCLUSÃO	25
VI. BIBLIOGRAFIA	27

Ilustrações

pág.

Figura 1. Diagrama ilustrando "método de adição" para determinação de titânio e vanádio na base mat- riz	14
Figura 2. Diagrama de Curva de Trabalho .	22

Tabelas

Tabela 1. Os 6 tipos de misturas para a base matriz	10
Tabela 2. Limite aproximada de detecta- bilidade dos elementos	16
Tabela 3. Exemplos de preparação dos pad- rões	17

I. RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação dos diversos padrões que permitem efetuar a análise quantitativa de muitos materiais geológicos discutindo-se suas aplicações. Foram preparados 6 tipos de misturas de base matriz para obtenção de 13 a 16 diluições para 47 elementos, variando as concentrações para cada elemento de 10% ou 1% até 0,0001% e 0,0000464%. É descrito detalhadamente o método de preparação incluindo origem de materiais, as quantidades usadas, o processamento das diluições e os componentes, óxidos e sais, que fornecem os padrões.

A análise quantitativa dos elementos traços, presentes como impurezas na base matriz foi determinada com o "método de adição", obtendo-se 0,0002% de titânio e 0,00002% de vanádio.

Discute-se o critério de escolha do método. É descrita detalhadamente a "curva de trabalho" usada e os métodos de análise que podem ser empregados, além da comparação e discussão da vantagem dos métodos semi-quantitativos e quantitativos para análises de materiais geológicos. É previsto o uso do "método de Adição" para análise de poucos elementos e o método quantitativo sem padrão interno para análise de número maior de elementos.

II. INTRODUÇÃO

A interpretação geoquímica de fenômenos geológicos envolve uma avaliação de como variam os teores de diversos elementos químicos. Há muitos problemas nos quais interessa

uma visão global, que leve em conta diversos dados; comparando o teor de vários elementos, em materiais semelhantes, o que é preferível a uma análise detalhada que focalize com precisão um ou outro elemento em particular. O enfoque deve ser estatístico para evitar o excesso de ênfase na ação de fatores locais. Situam-se neste caso a análise de materiais solubilizados nas águas dos rios (Szikszay, 1967) e os estágios iniciais dos processos de intemperismo químico (Melfi e Levi, 1968), bem como os trabalhos pioneiros de Goldschmidt.

O emprêgo da espectrografia de emissão na análise de elementos é uma técnica satisfatória. Diversos elementos podem ser dosados com poucas operações por parte do analista. Inclue-se a maioria dos elementos mais importantes para os estudos geológicos. Como a análise depende da luz emitida e temperaturas de milhares de graus, a sensibilidade e aplicabilidade dependerão exclusivamente das características dos átomos em tais condições, não tendo relação com a abundância dos elementos na amostra.

Outros métodos aplicáveis são menos vantajosos por serem mais trabalhosos, caros ou aplicáveis a um número de elementos.

Tendo escolhido a espectrografia de emissão como método de análise, o pesquisador se defronta com o problema da preparação dos padrões de análise, cuja comparação com as amostras permite alcançar os objetivos propostos. Tais padrões deverão se assemelhar ao máximo com os materiais a serem analisados, para que a radiação emitida esteja em condições comparáveis. Por outro lado, a variabilidade dos materiais geológicos faz com que se elmeje uma diversificação de padrões que permita identificar e determinar minerais e rochas das mais diversas

composições.

A conciliação da problemática que é acima mencionada é feita de maneira ampla no presente trabalho, levando-se em conta que o desejável é que os erros sejam mantidos abaixo de 50%.

Agradecemos ao Dr. Franco Levi pelo auxílio dispensado, ao Dr. Reinholt Ellert pela leitura crítica e ao Dr. Evaristo Ribeiro Filho pela crítica apresentada.

III. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS PADRÕES

O método de preparação de padrões obedece aos critérios de escolha, a saber :

1 - Que a base matriz seja semelhante ao material analisado. Como a intensidade da linha emitida pelo elemento depende da composição química e das propriedades físicas da base matriz, um erro sistemático seria introduzido se este importante requisito não fosse considerado.

2 - Versatilidade. A disponibilidade de padrões de composições extremas é desejada, para que numa eventualidade seja possível combinar padrões diversos, simulando inclusive rochas e minerais raros.

3 - Economia de material e de mão de obra. O alto custo do material de pureza espectrográfica e o fato das calibrações serem extremamente laboriosas, torna imperiosa uma limitação no número de alternativas para os padrões.

Visando a variedade de material geológico a ser analisado, foi escolhido um método baseado em trabalhos de vários autores, entre eles A.T. Myers et al (1961), Fleischer et al (1952), Ahrens (1954) e Dutra (1958).

Certas alterações, entretanto, foram feitas tendo em vista a disponibilidade dos aparelhos, usando-se filmes e não chapas fotográficas. Também foram usados minerais de origens diferentes da dos autores acima citados.

A utilização de filmes tem certas vantagens, pois são menos dispendiosas, de fácil obtenção, práticos para poucas análises e maior controle na comparação do desconhecido com os padrões, pois o desconhecido e padrões podem ser expostos no mesmo filme, evitando assim um erro maior devido a dificuldade de controle nas condições de revelação, que pode afetar até 15%.

Aparelhagem :

O aparelho : Espectrografo "Hilger & Watts large quartz and Glass", usando prisma de quartzo de grande dispersão.

Eletrodos : 3/16 polegadas (National Carbon Company), com cavidade cônica.

Fonte de excitação : DC arco com $I = 8 - 10$ ampères, mantidos durante toda a exposição.
 $V = 220$ volts.

Filme utilizado : Kodak Kp 651 - 1 positivo processado com revelador D - 19b e fixador F - 5.

Densitômetro : ARL Spectroline Scanner - Model 22000 - 153

Balanças : Balança Analítica

Balança de torção marca "August Sauter",
capacidade até 50 mg.

Balança Ainsworth Type 21 N.

Condições de Trabalho :

Distância entre os eletrodos : 4 mm mantidos duran-
te todo o período de excitação.

Tempo de exposição : 90 segundos.

Intervalo de comprimento de onda : 2450 - 3430 Å e
2700 - 4320 Å

Quantidade de padrão e amostra nos eletrodos : 18 mg
(1 parte padrão ou amostra e 2 partes
pó de grafite).

Pré-aquecimento antes da exposição dos eletrodos du-
rante aproximadamente 15 minutos sob uma
lâmpada infra-vermelha para retirar toda
humidade.

O pré-aquecimento a 450° C é recomendado por Mitchell
(1948) para análise de solos, por Canney (1952) para sedimentos
e por Welby (1952) para sedimentos marinhos. Estas operações pre-
vinem perdas pela crepitação do material rico em água.

É importante que a técnica do trabalho seja sempre a
mesma tanto para os padrões como para as amostras durante todo
o trabalho, pois inúmeras causas de erro são assim minimizadas.

Interferência de linhas analisadas por linhas adjacen-
tes é verificado na Tabela de M.I.T. Wavelength Tables, (1939).
Esta interferência não é muito comum em materiais geológicos,
mas deve ser prevenida em estudos cuidadosos.

A - Preparação da Base Matriz.

a - Origem do material.

Os materiais para a preparação da base matriz são :

1. quartzo - puro, transparente
2. feldspato - microclínio. Proveniência de Peris, Est. de São Paulo. Escolhidos somente partes internas e cristais inalterados.
3. cianita
4. Fe_2O_3 , Al_2O_3 , K_2CO_3 , $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , Na_2CO_3 e NaCl espectrograficamente puros. Proveniência : Johnson, Matthey & Co., Limited, London.

b - Proporções e Trituração dos minerais.

No cálculo das proporções, foi levado em conta a necessidade de se dispor de número relativamente elevado de 6 tipos de misturas de base, por causa da grande variabilidade de análises a serem feitas em nosso laboratório do Departamento de Geologia.

Ahrens (1954) usou dois tipos de bases, refere-os como G-1, que é um granito de Westerly, Rhode Island e um outro W-1, que é um diabásio de Centerville, Virginia. Esses dois tipos e suas misturas servem para análise de elementos nos granitos, sienitos, dioritos, basaltos, diabásios, gabbros, alguns sedimentos e algumas rochas metamórficas. Além desses dois tipos ele sugere como base matriz um outro, preparado com os se-

guintes proporções : 15% Na_2CO_3 , 30% Al_2O_3 e 55% SiO_2 .

Canney (1952) preparou a seguinte base matriz para análise de K, Rb, Cs e Tl em sedimentos : 60% SiO_2 , 15% Al_2O_3 , 5% Fe_2O_3 , 10% Na_2CO_3 , 5% CaO, 5% MgO.

Mitchell (1948) preparou para análise de solos e plantas a seguinte base matriz : 63% SiO_2 , 20% Al_2O_3 , 5% Fe_2O_3 , 2% CaO, 2% MgO, 3,5% Na_2CO_3 , 3,5% K_2SO_4 , 1% TiO_2 .

Kvalheim e Strock (1939) usaram as seguintes proporções : 40% micropertita, 16% CaO, 20% SiO_2 , 18% MgO, 6% Fe_2O_3 .

Dutra (1958) usa como base matriz um "granito sintético" com as seguintes proporções : 72,3% SiO_2 , 15,5% Al_2O_3 , 1,5% Fe_2O_3 , 1,2% CaCO_3 , 0,5% MgCO_3 , 3,5% Na_2CO_3 , 5,5% K_2CO_3 .

Pelos exemplos acima citados verifica-se que todos os autores visavam específicos campos de análise, restritos a certo tipo de material. Como as análises a serem feitas no nosso laboratório abrangem não somente rochas e sedimentos, mas também minérios, minerais, metais, águas (resíduo de águas dos rios) e eventualmente outros materiais geológicos, tornou-se necessário o preparo de 6 tipos de misturas para 6 diferentes bases matrizes, de forma a fornecerem 13 a 16 diluições de padrões.

Tabela 1.
Misturas de Base Matriz

Nº de Mistura	Proporções	Componentes			Total
		Quantidades em gr			
		quartzo	Feldspato	Fe ₂ O ₃	
1.	6 : 4 : 0,1	585,398	390,082	9,720	985,100
		quartzo	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
2.	9,12 : 0,884 : 0,1	100,201	8,700	1,099	110,000
		quartzo	cianita	K ₂ CO ₃	Fe ₂ O ₃
3.	8,15 : 1,25 : 0,5 : 0,1	93,725	14,375	5,750	1,150 115,000
		quartzo	Al ₂ O ₃	CoSO ₄ ·7H ₂ O	
4.	9,12 : 0,884 : 0,1	103,808	10,161	1,031	115,000
		quartzo	CaCO ₃	(Na ₂ CO ₃ +NaCl)	Fe ₂ O ₃
5.	8,33 : 0,567 ; 1,0 : 0,1	83,324	5,673	10,005	1,000 100,000
		Al ₂ O ₃	(Na ₂ CO ₃ +NaCl)	Fe ₂ O ₃	
6.	4,4 : 0,5 : 0,1	6,600	7,000	1,400	70,000

c - Obtenção de Pedrões Pulverizados.

O quartzo foi primeiro aquecido e depois esfriado em água fria. Os cristais tornam-se friáveis e assim foi possível moê-los em gral de ágata, não sendo necessária a quebra por percussão mecânica capaz de contaminar com ferro. O feldspato foi quebrado por percussão mecânica associado a proteção com papel.

As partes menores dos cristais foram trituradas ainda mais sobre uma placa de porcelana com martelo de porcelana. Este material finamente triturado foi peneirado com peneira de 60 "mesh".

Para triturar e guardar os minerais pulverizados sempre o maior cuidado foi tomado para evitar contaminação. A placa, o martelo de porcelana, assim como os vidros para guardar os minerais pulverizados, foram sempre lavados com detergente, ácido clorídrico ou sulfocrômico e depois lavados com água bi-destillada, sucessivamente.

d - Verificação de existência de impurezas no quartzo, feldspato e cianita.

Foi feita uma exposição para fins de identificar somente existência de traços, como impurezas nos minerais acima mencionados. Achou-se o quartzo sem traço, no feldspato, além dos elementos maiores constituintes, encontraram-se traços de titânio e vanádio. Na cianita além de alumínio e silício, vários traços foram encontrados. Entre outros notava-se magnésio, titânio, crômio e vanádio.

Para diminuir o conteúdo em traços, a cianita foi

tratada com ácido clorídrico, 36 horas, depois lavada 6 vezes com água destilada e finalmente secada no forno com 110° C e analisada novamente com espectrografo. Conseguiu-se assim abai-
xar o teor em traços. Como a clanita servirá como parte da base
matriz para os padrões de estrôncio, cálcio, lantânio, cério e
bário as impurezas remanescentes foram consideradas aceitáveis.

e - Pesagem

A pesagem e a mistura dos minerais pulverizados e
os compostos químicos para as seis misturas que serviram à base
matriz para os padrões, foi efetuada com balança analítica e
grelal de ágata cuidadosamente lavado para evitar qualquer con-
taminação.

f - Análise quantitativa de elementos traços como im-
purezas na base matriz.

Foram determinadas as quantidades e preparados os
padrões de titânio e vanádio para serem usados na determinação
quantitativa da concentração de titânio e vanádio na base mat-
riz. O método usado foi o "método de adição", (Abrens, 1961,
pág. 159).

Nesse método o desconhecido é usado como base a
ser dosada. O composto do elemento a ser determinado é adicio-
nado em concentrações conhecidas ao desconhecido. Foram prepa-
rados cinco padrões.

O primeiro padrão a ser diluído :

Total 100 mg	0,8 mg V_2O_5 com 0,464% de V
	0,7 mg TiO_2 com 0,464% de Ti
	98,5 mg base matriz nº 1.
	<hr/> 100,0 mg

Os 100 mg de base matriz com 0,464% de vanádio e 0,464% de titânio foram diluídos para fornecerem cinco padrões com :

1.	0,464 %	de Ti e V
2.	0,0464 %	" " " "
3.	0,00464 %	" " " "
4.	0,000464 %	" " " "
5.	0,0000464 %	" " " "

Os limites de identificação de titânio e de vanádio correspondem a cerca de 0,001% de Ti e 0,0005% de V respectivamente. (Ahrens L.H. and Taylor S.R., 1961).

As linhas mais sensíveis de titânio e vanádio são :

Ti	3,234,5	3,242,0	3,372,8	Å
V	3,102,3	3,183,4	3,184,0	3,195,4 Å

(M.I.T. Wavelength Tables, 1939)

Foram preparados 5 eletrodos dos padrões de titânio e vanádio e um eletrodo com a base matriz sem adição de TiO_2 e V_2O_5 . Os efeitos de diferença de composição entre amostra e padrão são diminuídos com a adição de pó de grafite tanto ao desconhecido como aos padrões nas mesmas proporções, ou seja, 1 parte da amostra para 2 partes de pó de grafite. Foram pesados

na balança de torsão 18 mg desta mistura e introduzidos na cavidade dos eletrodos e comprimidos com bastão de aço inoxidável.

As exposições foram de 90 segundos com $I = 10$ ampères.

Intervalo de comprimento de onda : 2500 - 3460 Å

Os demais detalhes referentes às condições de trabalho são as descritas no capítulo anterior.

As análises foram realizadas sempre em duplicata.

Os dados obtidos na análise pelo densitômetro estão colocados no diagrama da Figura 1., onde foram utilizadas as seguintes linhas : Ti 3,349,03 Å e V 3,185,39 Å .

Figura 1.

No diagrama acima a extrapolação da linha contínua mostra uma concentração de impureza de titânio na base matriz da ordem de 0,0002% e de vanádio de 0,00002%.

B - Padrões.

a - Padrões primários e diluições

Dutra (1958) preparou 6 grupos de padrões usando como base matriz o "granito sintético" já mencionado. Os seus padrões variam de 1 - 333 ppm, com exceção bário e estrôncio que variam entre 10 - 3,330 ppm.

Considerando a variabilidade do material geológico a ser analisado no nosso laboratório, foram considerados 14 grupos de padrões de 47 elementos, levando também em consideração o limite aproximado da detectabilidade de cada elemento. Os elementos foram agrupados nos padrões tomando em consideração a volatilização semelhante.

Os compostos dos elementos usados foram pesados para darem ao primeiro padrão uma concentração de 10% ou 1% de elemento. Depois esse padrão foi diluído com a base matriz para fornecer o segundo padrão de 0,464%; em seguida o terceiro com 0,215% de concentração e assim por diante, conforme Myers et al (1961, Tabela, pág. 228), para fornecerem 13 a 16 diluições.

T a b e l a 2.

Limite aproximado de detectabilidade das concentrações.
(Ahrens & Taylor, 1961)

Elemento	%	ppm	Elemento	%	ppm
Ag	0,00005	0,5	Na	0,00005	0,5
Al	0,0002	2	Nb	0,003	30
As	0,01	100	Ni	0,0005	5
B	0,001	10	Os	0,005	50
Ba	0,0005	5	P	0,01?	100?
Bi	0,002	20	Pb	0,0005	5
Ca	0,0002	2	Pd	0,001	10
Cd	0,001	10	Pt	0,005	50
Ce	0,05	500	Re	0,01	100
Co	0,001	10	Rh	0,001	10
Cr	0,0001	1	Ru	0,001	10
Cu	0,00005	0,5	Sb	0,002	20
Fe	0,0005	5	Sc	0,0002	2
Ga	0,0003	3	Si	0,002	20
Ge	0,0005	5	Sn	0,001	10
Hf	0,01?	100?	Sr	0,0005	5
In	0,0001	1	Ta	0,01?	100?
Ir	0,005	50	Ti	0,001	10
K	0,0002	2	Tl	0,0001	1
La	0,001	10	V	0,0005	5
Li	0,00005	0,5	W	0,002	20
Mg	0,0002	2	Zn	0,0003	3
Mn	0,001	10	Zr	0,001	10
Mo	0,0005	5			

T a b e l a 3.

Exemplos de preparação dos padrões

(Peso inicial da base matriz mais compostos dos elementos 8 gr)

Elemento	Concentração inicial	Quantidade inicial da base matriz
GRUPO 1. Cu, Ni, Co, Zr, Ti, Mn	1% até 0,0000464%	Mistura nº 1.
Compostos		
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,314 gr	
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,382 "	
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,381 "	
ZrO_2	0,108 "	
TiO_2	0,133 "	
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,350 "	
	1,668 gr	6,332 gr
GRUPO 2. Na, K, Li	1% até 0,0000215%	Mistura nº 2.
Na_2CO_3	0,184 gr	
K_2CO_3	0,141 "	
Li_2CO_3	0,426 "	
	0,751 gr	7,249 gr
GRUPO 3. P, Tl, As	1% até 0,0000464%	Mistura nº 1.
NaH_2PO_4	0,309 gr	
Tl_2CO_3	0,091 "	
As_2O_3	0,105 "	
	0,505 gr	7,495 gr

	Elemento	Concentração inicial	Quantidade inicial de base matriz
GRUPO 4.	Sr, Ba, Ca, La, Ce	1% até 0,0001%	Mistura nº 3.
	Compostos		
	SrCO ₃	0,135 gr	
	CaCO ₃	0,200 "	
	La ₂ O ₃	0,094 "	
	CeO ₂	0,098 "	
	BaCO ₃	0,115 "	
		<hr/> 0,642 gr	7,358 gr
GRUPO 5.	V, Cr, Re, Mo, Sn	1% até 0,0000464%	Mistura nº 1.
	V ₂ O ₅	0,143 gr	
	Cr ₂ O ₃	0,117 "	
	KReO ₄	0,124 "	
	MoO ₂	0,120 "	
	SnO ₂	0,102 "	
		<hr/> 0,606 gr	7,394 gr
GRUPO 6.	Cd, Bi, Sb, Zn, In	1% até 0,0000464%	Mistura nº 1.
	CdO	0,091 gr	
	Bi ₂ O ₃	0,089 "	
	Sb ₂ O ₄	0,101 "	
	ZnO	0,099 "	
	In ₂ O ₃	0,079 "	
		<hr/> 0,459 gr	7,541 gr

	Elemento	Concentração inicial	Quantidade inicial da base matriz
GRUPO 7.	Ag, Rh, Pd, Pt	1% até 0,0000464%	Mistura nº 1.
	Ag ₂ O	0,085 gr	
	(NH ₄) ₂ ·RhCl ₆ ·1 1/2 H ₂ O	0,318 "	
	(NH ₄) ₂ ·PdCl ₄	0,213 "	
	(NH ₄) ₂ ·PtCl ₆	0,187 "	
		<hr/> 0,783 gr	7,217 gr
GRUPO 8.	Pb, Sc, Ge, Ga, B	1% até 0,0000464%	Mistura nº 1.
	PbO	0,086 gr	
	Sc ₂ O ₃	0,267 "	
	GeO ₂	0,115 "	
	Ga ₂ O ₃	0,215 "	
	H ₃ BO ₃	0,457 "	
		<hr/> 1,140 gr	6,860 gr
GRUPO 9.	Ta, Nb	1% até 0,0001%	Mistura nº 1.
	Ta ₂ O ₅	0,097 gr	
	Nb ₂ O ₅	0,119 "	
		<hr/> 0,216 gr	7,784 gr
GRUPO 10.	W, Ir, Os, Hf	1% até 0,0001%	Mistura nº 1.
	WO ₃	0,180 gr	
	(NH ₄) ₂ ·IrCl ₄	0,153 "	
	(NH ₄) ₂ ·OsCl ₆	0,184 "	
	HfO ₂	0,094 "	
		<hr/> 0,531 gr	7,469 gr

	Elemento	Concentração inicial	Quantidade inicial da base matriz
GRUPO 11.	Fe	10% até 0,000215%	Mistura nº 4.
	Fe ₂ O ₃	1,143 gr	
		1,143 gr	6,857 gr
GRUPO 12.	Mg	10% até 0,0001%	Mistura nº 1.
	MgO	1,326 gr	
		1,326 gr	6,674 gr
GRUPO 13.	Al	10% até 0,0001%	Mistura nº 5.
	Al ₂ O ₃	1,511 gr	
		1,511 gr	6,489 gr
GRUPO 14.	Si	10% até 0,000464%	Mistura nº 6.
	SiO ₂	1,712 gr	
		1,712 gr	6,288 gr

As pesagens foram efetuadas com precisão até 10⁻⁴ gr.
A diluição foi feita a partir de 10% ou 1% até 0,0000464% dependendo do limite de detectabilidade de cada elemento.

Todos os grupos, a base matriz com os compostos dos elementos, como óxidos e sais, foram diluídos com o material da base matriz, de tal maneira que a percentagem de cada elemento diminua geometricamente com o fator de valor de $\frac{1}{10}$, assim de 1,00% até 0,0001% ou mais baixa.

IV. MÉTODOS DE ANÁLISE QUANTITATIVA

a - Princípios gerais.

A intensidade da linha de um composto depende das propriedades da fonte de excitação, das propriedades das linhas emitidas e finalmente do número dos átomos presentes no material.

$$I_0 \leftrightarrow N$$

I = intensidade

N = nº de átomos

C = concentração

Fixadas as condições N depende de C.

$$I_0 \leftrightarrow C$$

Variando C, usando padrões de concentrações conhecidas, I correspondente pode ser obtida. Se o log dos dois variáveis é relacionado graficamente, este gráfico resultante é a curva de trabalho.

As curvas de trabalho são construídas para análise de um grupo de elementos. Um exemplo de como o filme é feito para a construção de uma curva de trabalho :

- 1º - uma exposição com R.U. Powder para ajudar achar as linhas mais sensíveis dos elementos.
- 2º - 5 exposições dos padrões das 5 concentrações, por exemplo do Grupo 1 : Cu, Ni, Co, Zr, Ti, Mn com as concentrações : 0,001%, 0,000464%, 0,000215%, 0,0001% e 0,0000464%.
- 3º - 1 exposição de ferro.

Exemplo de gráfico de uma curva de trabalho ou curva analítica para análise de ferro em FeSO_4 ; 4 padrões de concen-

trações conhecidas são expostos 3 vezes. A linha analisada é de $3,020,64 \text{ \AA}$.

Figura 2.

Concentrações altas mostram auto-absorção. Concentrações baixas mostram desvio da linearidade, por causa da contribuição maior da intensidade do "back-ground" para a intensidade da linha medida.

A escolha de linhas depende eventualmente da concentração dos elementos que podem interferir e dos elementos maiores presentes. Em condições e com materiais favoráveis, concentrações mais baixas do que os indicados na Tabela 2, podem ser detectados.

b - Tipos Usados.

Ideal seria que na análise de rochas, minerais, solos, etc. a base matriz fosse igual ao desconhecido. Mas é difícil obter de antemão informações precisas sobre a composição exata destes materiais.

As causas dos efeitos de matrizes diferentes são vários. Entre elas algumas :

Volatilização dos elementos
depende da composição da base matriz. A volatilização é acelerada quando pó de grafite é adicionado.

Temperatura do arco. A mudança ou diferença de composição da base matriz muda a composição do gás no arco e consequentemente o potencial de ionização, o que por sua vez influencia a temperatura do arco. Por exemplo: a presença dos metais alcalinos diminui drasticamente a temperatura.

Colisão. Átomos e íons excitados podem perder parte da sua energia quando colidem-se. A diferença da composição muda o tipo e o número de colisões, que podem afetar a intensidade das linhas. (Duffendack, Wiley and Owens, 1935).

O papel dos não metais. Os não metais tem alto potencial de ionização, portanto, sua presença não influencia a temperatura do arco. Como resultado os não metais não influenciam a energia do arco com diferentes composições, mas podem influenciar a intensidade das linhas. Por exemplo : oxigênio no arco forma complexos moleculares relativamente estáveis com os metais e com isso diminui o número de átomos dos metais para emissão das linhas. (Ahrens & Taylor, 1961).

Brode e Hodge (1941) examinaram o efeito da variação dos ânions na emissão de intensidade das linhas. A volatilização de um elemento na cavidade do eletrodo depende até certo ponto do ânion com que está ligado,

o que conseqüentemente muda a intensidade da linha emitida.

Para evitar os efeitos da base matriz diferente da amostra, vários espectroquímicos como Oftedal (1941), Bray (1942), Strock (1936a), usaram o desconhecido como base matriz e adicionaram os padrões.

Usa-se sílica adicional quando as amostras a serem analisadas são baixas em teor de sílica.

Amostras que são conhecidas conterem acima de 2% de elementos refratários como Ti, Zr, Nb, Ta, V, Th e W são diluídas com misturas de quartzo e Na_2CO_3 em proporções variáveis dependendo da amostra.

É a nossa intenção para usar nas futuras análises o "método de adição", usando o desconhecido como base matriz, quando houver conveniência. O "método de adição" foi descrito na "análise quantitativa de elementos traços como impurezas na base matriz". Neste método, desde que exista uma linha reta, a extrapolação pode ser feita. Onde a extrapolação intercepta a abcissa é dado a concentração do elemento procurado.

c - Comparação dos Métodos.

Fry (1956) classificou o método semi-quantitativo como de comparação entre o espectro do desconhecido com os de espectro das amostras sintéticas. De acordo com Myers et al (1961) os resultados obtidos por esse método podem ser considerados como capazes de incluir o valor de 60% das análises quantitativas mais precisas.

Nos métodos semi-quantitativos a comparação pode ser visual, como também pode utilizar a curva de trabalho. A utilização da curva de trabalho, porém, pode ser considerada como quantitativa mesmo sem padrões internos. É aceitável um erro de 15 - 20 %.

Um dos critérios para decidir se o método é quantitativo ou semi-quantitativo, de acordo com certos autores, é que o desvio relativo seja menos que 10% no caso de análise quantitativa.

Muitos métodos usados por Goldschmidt e seus colaboradores eram semi-quantitativos.

O método sem padrão interno é menos preciso, porém é mais simples, rápido e de uma aplicabilidade mais extensa. Erro aproximado 15%. Quando se faz as análises em triplicata ou mais, diminui-se o erro para 5 - 10%.

Barbosa e Barbosa (1945) consideram o uso do processo de padrão interno inadequado na análise de minerais em que os materiais a analisar têm composição qualitativa e quantitativa muito variáveis.

V. CONCLUSÃO

A comparação de diferentes métodos permite por em destaque os seguintes aspectos :

1º - A espectrografia de emissão é um método prático e útil para a análise química semi-quantitativa e quantitativa de materiais geológicos.

2º - Como o preparo de padrões do tipo proposto é extremamente trabalhoso, o método só deve ser aplicado quando se objetiva um grande número de análises, nas quais podem ser introduzidos erros de até 20%.

3º - O "método de adição" é útil para determinar alguns elementos para os quais não se dispõe de padrões.

4º - Não é indicado o uso de espectrografia de emissão para a análise quantitativa de amostras isoladas das quais a composição qualitativa é desconhecida.

Na comparação das análises, a análise quantitativa sem padrão interno é aceitável para um grande número de problemas geológicos. Quando é necessário maior precisão na determinação exata de um elemento, usa-se o método de padrão interno. Entretanto, para a maioria de análises referentes a problemas geológicos, este método é perfeitamente dispensável.

VI. BIBLIOGRAFIA

- AHRENS, L.H. and TAYLOR, S.R. - 1961 - Spectrochemical Analysis. Addison-Wesley Publishing Co., Inc. Reading, Mass. USA, 454 pp.
- AHRENS, L.H. - 1954 - Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates. Pergamon Press, London, 20 - 38 pp.
- BARBOSA, P.E. e BARBOSA, L.M.A. - 1945 - Espectrografia quantitativa. Método de energia total. Min. da Agric. D.N.P.M., Bol. 18, 7 - 53 pp.
- BRAY, J.M. - 1942 - Spectroscopic distribution of minor elements in igneous rocks from Jamestown. Colorado, Bull. Geol. Soc. Am. 53, 765 pp.
- BRODE, W.R. and HODGE, E.S. - 1941 - The influence of extraneous elements on line intensity. III. The effect of anions. J. Opt. Soc. Am. 31. 58.
- CANNEY, F.C. - 1952 - Some aspects of the geochemistry of K, Rb, Cs and Tl in sediments. Ph.D. Thesis, Dept. of Geology & Geophysics, M.I.T.
- DUFFENDACK, O.S., WILEY, F.H. and OWENS, J.S. - 1935 - Quantitative analysis of solutions by spectrographic means. Ind. Eng. Ed. 7, 410 pp.

- FLEISCHER, M., MURATA, K.J., FLETCHER, J.D. and WARTEN, P.F. -
1952 - Geochemical association of
Niobium (Columbium) and Titanium and
its geological and economic signifi-
cance. U.S. Geol. Survey Circ. Washing-
ton DC nº 225, 13 pp.
- FRY, D.L. and others - 1956 - (Task Group VI. Subcommittee
II. ASTM Committee E-2). Report of
progress in obtaining a universal
method of spectrochemical analysis
for ASTM. Am. Soc. Testing Materi-
als Bull. 216, 29 - 32 pp.
- GOLDSCHMIDT, V.M. - 1954 - Geochemistry - Oxford, At the
Clarendon Press, 730 pp.
- GUILMARÃES, D. e DUTRA, C.V. - 1962 - Distribuição de alguns
constituintes menores nas rochas al-
calinas do Brasil. Bol. Soc. Bras.
de Geol. Vol. 11, nº 1, 5 - 26 pp.
- HERZ, N. and DUTRA, C.V. - 1958 - Preliminary spectrochemi-
cal and age determination results on
some granitic rocks of the Quadrilá-
tero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil.
Bol. Soc. Bras. de Geol. Vol. 7, nº 2,
81 - 95 pp.
- KVALHEIM, A. and STROCK, L.W. - 1939 - Spectrochemical deter-
mination of the major constituents of
minerals and rocks. J. Opt. Soc. Am.
37, 586 pp.

- MELFI, A.J. e LEVI, F. - 1968 - Geochemical and Mineralogical Study on the First stages of Weathering of Basic and Related Rocks - Abstracts of the 23rd International Geological Congress, Prague, 163 pp.
- MITCHELL, R.L. - 1948 - The spectrographic analysis of soils, plants and related materials. Technical Communications n° 44 of the Commonwealth Bureau of Soil Science, Harpenden, England.
- MYERS, A.T., HAVENS, R.G. and DUNTON, P.J. - 1961 - A Spectrochemical Method for the Semiquantitative Analysis of Rocks, Minerals and Ores. Geol. Survey Bull. 1084-1 I.S. Government Printing Office, Washington, 207 - 228 pp.
- OFFENDAL, I. - 1941 - The accessory constituents of ore minerals of the principal Norwegian sphalerite deposits. Scrif. Norske Vid.-Akad. (Oslo) I. Mat. Nat. Kl. 1940, n° 8
- STROCK, L.W. - 1936a - The geochemistry of lithium. Nachr. Ges. Wiss, Goettingen, Math. Phys. Kl. 1, 171.
- SZIKSZAY, M.L.S. - 1967 - Exame espectrográfico semi-quantitativo de elementos maiores e elementos traços na água do rio Paraíba. Bol. Soc. Bras. de Geol. Vol. 16., n° 2. 61 -77 pp.
- TWYMAN, F., F.R.S. - 1951 - Metal Spectroscopy- Charles Griffin & Co., Ltd. London.

VAN TONGEREN, W. - 1938 - Contributions of the chemical
compositions of the earth's crust
in the East Indian Archipelago.
I. II. D.B. Centens, Amsterdam.

WELBY, C.W. - 1952 - The occurrence of the alkali metals
in some modern sediments. Ph.
D. Thesis. Dept. of Geology and
Geophysics. M.I.T.

HARRISON, G.R. (under the direction of) - 1939 - M.I.T.
Wavelength Tables. John Wiley &
Sons Inc. New York, London.