

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANÁLISE QUÍMICA DE MATERIAIS CERÂMICOS:
DIGESTÃO POR FUSÃO E MEDIDAS POR ICP OES COM
CONFIGURAÇÃO AXIAL

Telma Blanco Matias

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

**São Carlos – SP
2007**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M433aq

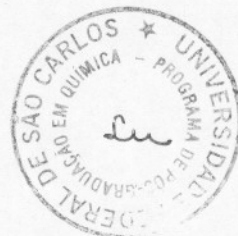
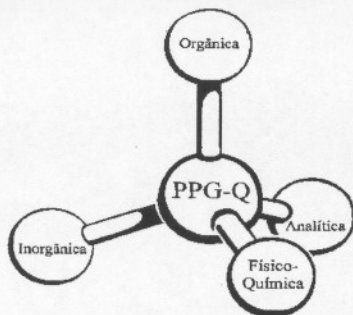
Matias, Telma Blanco.

Análise química de materiais cerâmicos : digestão por fusão e medidas por ICP OES com configuração axial / Telma Blanco Matias. -- São Carlos : UFSCar, 2008. 110 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Química analítica. 2. Materiais cerâmicos. 3. Análise química. 4. ICP-OES I. Título.

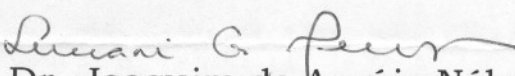
CDD: 543 (20^a)



DECLARAÇÃO

Declaramos para os devidos fins que TELMA BLANCO MATIAS, defendeu nesta data sua tese de doutorado na área de Química Analítica, sob o título: **“Análise Química de Materiais Cerâmicos: Digestão por Fusão e Medidas por ICP OES com Configuração Axial”**, teve como banca examinadora os Profs. Drs. Joaquim de Araújo Nóbrega (Orientador), Edivaldo Egea Garcia (DQ/UEM), Francisco José Krug (CENA/USP-Piracicaba), Pedro Vitoriano de Oliveira (IQ/USP-SP) e Edénir Rodrigues Pereira Filho (DQ/UFSCar) e foi considerada aprovada.

São Carlos, 26 de outubro de 2007.


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega
m Coordenador do PPGQ

➔ Este documento é válido por 3 meses.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Via Washington Luiz, Km. 235
CEP 13.565-905 – São Carlos – SP – Brasil

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Fone/Fax: (16) 3351-8209
e-mail: sec-pos@dq.ufscar.br

“ Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz
somente até onde os outros foram”.
(Alexandre Graham Bell)

Dedico este trabalho aos meus queridos:

Pais, pela estrutura sólida, amor e exemplo de vida

Ao meu filho, que desde sempre foi razão e inspiração para a vida, representando
minha maior realização como ser humano.

Ao meu marido, que sempre me incentivou e me fez acreditar que sou capaz de
realizar qualquer coisa que desejar.

AGRADECIMENTOS

À Deus

Ao Prof Joaquim de Araújo Nóbrega, mais que um orientador, um amigo com quem interagi tantos anos e com quem participei de desafios que me trouxeram cada vez mais experiência e amadurecimento é, sem dúvida, um professor no sentido profundo da palavra.

Ao CCDM pela oportunidade e apoio financeiro.

À Fapesp pelo auxílio financeiro ao desenvolvimento de projetos de pesquisas.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade.

Às secretárias da Pós-graduação Ariane, Cristina e Luciani por estarem sempre dispostas a ajudar e pelos serviços prestados.

Aos meus companheiros de trabalho do CCDM Rosi, Fernando e Juninho que muito ajudaram na realização deste trabalho.

Aos meus amigos do GAIA e ex-GAIA pelo apoio e interesse manifestado.

Aos meus pais João e Verbena (in memoriam) pela estrutura familiar sólida, amor e exemplo de vida.

Ao meu filho querido por simplesmente existir e me fazer tão orgulhosa do homem e profissional que é.

Ao Abner pelo companheirismo, pelos cuidados e amor sempre presentes.

A todos, agradeço de coração.

Muito Obrigada!

LISTA DE ABREVIATURAS

- **AAS**: espectrometria de absorção atômica (absorption atomic spectrometry)
- **BEC**: concentração equivalente ao sinal de fundo (background equivalente concentration)
- **CCD**: dispositivo de carga acoplada (charge-coupled detector)
- **CNR**: condições não robustas
- **CR**: condições robustas
- **DCP-AES**: espectrômetro de emissão atômica com plasma de corrente contínua (direct current plasma-atomic emission spectrometry)
- **EIEs**: elementos facilmente ionizáveis (easily ionized elements)
- **FAAS**: espectrometria de absorção atômica com chama (flame atomic absorption spectroscopy)
- **GFAAS**: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (graphite furnace atomic absorption spectrometry)
- **ICP OES**: espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
- **ICP-MS**: espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (inductively coupled plasma-mass spectrometry)
- **LOD**: limite de detecção (limit of detection)
- **LOQ**: limite de quantificação (limit of quantification)
- **LTE**: equilíbrio termodinâmico local (local thermal equilibrium)
- **Mg II / Mg I**: razão das intensidades de emissão de linha iônica (Mg 280 nm) / linha atômica (285 nm)
- **NAA**: análise por ativação neutrônica (analysis by neutronic activation)
- **PTFE**: politetrafluoretileno
- **RSD**: desvio padrão relativo (relative standard deviation)
- **SBR**: razão sinal analítico / sinal de fundo (signal background ratio)
- **SRM**: material de referência certificado (standard reference material)
- **UV**: ultravioleta
- **VIS**: visível
- **XRF**: fluorescência de raios-X (X-ray fluorescence)

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.0 - Pontos de fusão de compostos comumente utilizados para fusão de amostras. Adaptado de Anderson ¹⁶ e Sulcek. ¹⁷	9
TABELA 2.1 - Aplicações do método de fusão na decomposição de materiais inorgânicos, adaptada de Krug. ¹⁵	14
TABELA 2.2 - Categorias de amostras e exemplos, adaptada de Krug. ¹⁵	15
TABELA 4.0 - Parâmetros instrumentais para as medidas por ICP OES com visão axial.....	39
TABELA 4.1 - Elementos avaliados e suas respectivas linhas espectrais (I) atômicas e (II) iônicas e energias de excitação. ⁸	40
TABELA 5.0 - Razão Mg II / Mg I em diferentes meios.....	53
TABELA 5.1 - Limites de Detecção para todos os analitos nos diferentes meios estudados (1,1 % m/v de sólidos totais dissolvidos para os meios fundentes e HNO 5% v/v para o meio ácido).....	56
TABELA 5.2 - Limites de detecção para os analitos que ocorrem apenas na amostra de vidro. (1,1 % m/v de sólidos totais dissolvidos para o meio fundente e HNO 5% v/v para o meio ácido).....	58
TABELA 5.3 - Avaliação da linearidade em diferentes meios e condições de operação com curvas analíticas de calibração multielementares. Concentrações expressas em mg L ⁻¹	60
TABELA 5.4 - Avaliação da sensibilidade em diferentes meios (1,1 % m/v total de sólidos dissolvidos) e condições de operação.....	63
TABELA 5.5 – Análise química da bauxita (SRM 69b) digerida com Li ₂ B ₄ O ₇ (1:10 m/m). Determinação dos constituintes com soluções de calibração em meio ácido e fator de diluição de 1000 vezes (condições robustas de operação).....	85

TABELA 5.6 - Parâmetros instrumentais para medidas por ICP OES com visão axial.....	88
TABELA 5.7 – Análise química do refratário (SRM 77a) digerido com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1:10 m/m). Determinação dos constituintes com soluções de calibração em meio ácido e meio fundente para o fator de diluição de 1000 vezes (condições robustas de operação).....	90
TABELA 5.8 - Parâmetros instrumentais para medidas por ICP OES com visão axial.....	92
TABELA 5.9 - Análise química do carbetto de silício (SRM 1412) digerido com a mistura $1\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 1\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1:10 m/m). Determinação dos constituintes com soluções de calibração em meio fundente e fator de diluição de 1000 vezes e condições não robustas.....	93
TABELA 5.10 - Parâmetros instrumentais para medidas por ICP OES com visão axial.....	95
TABELA 5.11 - Análise química do vidro (SRM 1412) digerido com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1:10 m/m). Determinações realizadas em condições não robustas de operação e soluções analíticas de calibração em meio fundente para o fator de diluição de 1000 vezes (condições robustas de operação).....	97
TABELA 5.12 - Parâmetros instrumentais para medidas por ICP OES com visão axial.....	99

LISTA DE TABELAS – APÊNDICE

- TABELA 1 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições não robustas - fator de diluição 500 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....1
- TABELA 2 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições robustas - fator de diluição 500 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....2
- TABELA 3 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições não robustas - fator de diluição 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....3
- TABELA 4 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições robustas - fator de diluição 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....4
- TABELA 5 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições robustas e não robustas - fator de diluição de 10.000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....5
- TABELA 6 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente em condições não robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....6
- TABELA 7 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente condições robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....7
- TABELA 8 - Balanço geral de todas as condições estudadas para a bauxita (SRM 69b) utilizando $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ como fundente, apresentando os melhores resultados ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....8
- TABELA 9 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições robustas - fator de diluição de 500 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....9

TABELA 10 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições não robustas - fator de diluição de 500 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	10
TABELA 11 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições não robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	11
TABELA 12 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	12
TABELA 13 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições robustas e não robustas - fator de diluição de 10.000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	13
TABELA 14 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente e condições não robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	14
TABELA 15 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente e condições robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	15
TABELA 16 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente em condições robustas e não robusta - fator de diluição de 10.000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	16
TABELA 17 - Percentuais de recuperação para o carbetto de silício (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições não robustas - fator de diluição de 500 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	17
TABELA 18- Percentuais de recuperação para o carbetto de silício (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições robustas - fator de diluição de 500 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	17

TABELA 19 - Percentuais de recuperação para o carbeto de silício (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições não robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	18
TABELA 20 - Percentuais de recuperação para o carbeto de silício (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	18
TABELA 21 - Percentuais de recuperação para o carbeto de silício (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente e condições não robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	19
TABELA 22 - Percentuais de recuperação para o carbeto de silício (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente e condições robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	19
TABELA 23 - Percentuais de recuperação para o vidro (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	20
TABELA 24 - Percentuais de recuperação para o vidro (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições não robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	21
TABELA 25 - Percentuais de recuperação para o vidro (SRM 1412) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições robustas e não robustas - fator de diluição de 10.000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	22
TABELA 26 - Percentuais de recuperação para o vidro (SRM 1412) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) em condições robustas e não robustas e diluições 1000 e 10.000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).....	23

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.0 - Interfaces de remoção da zona fria do plasma: (a) end-on gas; (b) shear-gas.....	5
FIGURA 4.0 - (a) ICP OES Vista AX; (b) detalhe da configuração axial.....	37
FIGURA 4.1 - Câmara de nebulização Sturman-Masters: (1) Tubulação de transporte do aerossol para a tocha; (2) suporte; (3) orifício para introdução de amostra; (4) descarte.....	38
FIGURA 4.2 - Nebulizador com ranhura em V.....	38
FIGURA 4.3 - Esquema da seqüência analítica adotada para o preparo das amostras	44
FIGURA 5.0 - Efeito da adição de concentrações crescentes do íon Na ⁺ sobre as linhas de emissão de Mg e Zr em condições não robustas de operação (0,7 kW e 0,7 L min ⁻¹) Mg I / Mg II = 5,09.....	67
FIGURA 5.1- Efeito da adição de concentrações crescentes do íon Na ⁺ sobre linhas de emissão de Mg Zr em condições robustas de operação (1,4 kW e 0,7 L min ⁻¹) Mg I / Mg II = 11,5.....	67
FIGURA 5.2 - Efeito da adição de concentrações crescentes do íon Li ⁺ sobre as linhas de emissão de Mg e Zr em condições não robustas de operação (0,7 kW e 0,7 L min ⁻¹) Mg I / Mg II = 5,09.....	68
FIGURA 5.3 - Efeito da adição de concentrações crescentes do íon Li ⁺ sobre as linhas de emissão de Mg e Zr em condições robustas de operação (1,4 kW e 0,7 L min ⁻¹) Mg I / Mg II = 11,5.....	68
FIGURA 5.4 - (a) Tocha de quartzo axial nova; (b) Tocha de quartzo axial após 4 h de trabalho com introdução de soluções com 2,2 % m/v de sólidos dissolvidos em condição robusta de operação.....	73

FIGURA 5.5 - Percentuais de recuperação para Si I 251,610 nm (4,95 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO₂, (2) Li₂B₄O₇ e (3) LiBO₂ + Li₂B₄O₇ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.....74

FIGURA 5.6 - Percentuais de recuperação para Al I 237,313 nm (5,24 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO₂, (2) Li₂B₄O₇ e (3) LiBO₂ + Li₂B₄O₇ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.....75

FIGURA 5.7 - Percentuais de recuperação para Fe II 238,202 nm (13,1 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO₂, (2) Li₂B₄O₇ e (3) LiBO₂ + Li₂B₄O₇ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.....76

FIGURA 5.8 - Percentuais de recuperação para Ti II 334,937 nm (10,6 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO₂, (2) Li₂B₄O₇ e (3) LiBO₂ + Li₂B₄O₇ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.....77

FIGURA 5.9 - Percentuais de recuperação para P I 177,433 nm (6,99 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO₂, (2) Li₂B₄O₇ e (3) LiBO₂ + Li₂B₄O₇, (4)Na₂B₄O₇ e (5) Na₂B₄O₇ + Na₂CO₃ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.....79

FIGURA 5.10 - Percentuais de recuperação para Cr II 267,716 nm (12,9 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO₂, (2) Li₂B₄O₇ e (3) LiBO₂ + Li₂B₄O₇, (4) Na₂B₄O₇ e (5) Na₂B₄O₇ + Na₂CO₃ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.....80

FIGURA 5.11 - Percentuais de recuperação para K I 766,482 nm (1,62 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO₂, (2) Li₂B₄O₇ e (3) LiBO₂ + Li₂B₄O₇, (4) Na₂B₄O₇ e (5) Na₂B₄O₇ + Na₂CO₃ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.....81

FIGURA 5.12 - Percentuais de recuperação para Mg II 279,553 nm (12,1 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO₂, (2) Li₂B₄O₇ e (3) LiBO₂ + Li₂B₄O₇, (4) Na₂B₄O₇ e (5) Na₂B₄O₇ + Na₂CO₃ como fundentes. As barras

representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.....82

FIGURA 5.13 - Percentuais de recuperação para V II 292,402 nm (11,4 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO_2 , (2) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e (3) $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, (4) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e (5) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.....83

RESUMO

ANÁLISE QUÍMICA DE MATERIAIS CERÂMICOS: DIGESTÃO POR FUSÃO E MEDIDAS POR ICP OES COM CONFIGURAÇÃO AXIAL. Procedimentos de digestão por fusão são eficientes e aplicáveis para uma ampla faixa de materiais cerâmicos. Entretanto, o alto conteúdo de sólidos dissolvidos presentes nas soluções resultantes pode causar interferências de transporte e espectrais, afetar os brancos analíticos e deteriorar os valores para as concentrações equivalentes aos sinais de fundo e, conseqüentemente, os limites de detecção em medidas efetuadas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Esses efeitos podem ser agravados quando as medidas são efetuadas em um ICP OES com configuração axial. A proposta desta tese foi estudar os efeitos sobre as medidas de emissão em ICP OES com configuração axial para amostras inorgânicas complexas digeridas por fusão, tendo em vista a alta eficiência dessa técnica para a digestão de amostras refratárias e, por outro lado, a susceptibilidade dessa configuração aos efeitos citados. O estudo foi conduzido para materiais de referência certificados de bauxita, refratário, carbetto de silício e vidro que foram digeridos por fusão utilizando-se fundentes à base de Na^+ e Li^+ . Os analitos foram determinados selecionando-se linhas espectrais atômicas e iônicas, quando disponíveis, em soluções contendo 0,1; 1,1 e 2,2 % m/v de sólidos totais dissolvidos, a partir de soluções analíticas de calibração em meio ácido e meio fundente. Os parâmetros operacionais do ICP OES foram otimizados para obtenção de condições robustas e não robustas de operação, a partir do monitoramento da razão Mg II / Mg I. Foram avaliadas ainda as figuras de mérito LOD, linearidade e sensibilidade para as soluções obtidas por fusão, assim como o efeito dos elementos facilmente ionizáveis Na^+ e Li^+ . Apesar da complexidade dos materiais estudados e respectivos meios nos quais as medidas no

ICP OES com configuração axial foram efetuadas, os resultados foram adequados para todos os materiais avaliados. O aspecto mais crítico observado estava relacionado com a vida útil da tocha de quartzo o que inviabilizou a introdução de soluções contendo 2,2 % m/v de sólidos dissolvidos e exigiu o aumento da vazão do gás auxiliar para 2,25 L min⁻¹ para minimizar a deposição de sais sobre a tocha de quartzo. Por outro lado, não foram observados severos efeitos matriciais tanto para operação do ICP OES em condições robustas, como em condições não robustas (percentuais de recuperação 100 ± 20 % para elementos menores e 100 ± 10 % para elementos maiores). Assim, esses estudos possibilitaram estabelecer procedimentos de análise para cada material estudado, considerando como melhor condição aquela que possibilitou a determinação do maior número de analitos em uma mesma solução da amostra, tendo em vista a característica multielementar da técnica.

ABSTRACT

CHEMICAL ANALYSIS OF CERAMIC MATERIALS: FUSION AND AXIALLY VIEWED ICP OES MEASUREMENTS. Ceramic samples are efficiently digested using fusion procedures. However the elevated amounts of dissolved solids in the resulting solutions may cause spectral and transport interferences, affect the analytical blanks and background signals and consequently the limits of detection. These effects can be even worst when measurements are performed using ICP OES with axial view configuration. Therefore, the goal of this thesis was an evaluation of the feasibility of application of an ICP OES with axial view configuration for determination of analytes in complex inorganic samples digested by fusion. The proposal was based on the suitability of fusion procedures for fusion of refractory samples and, on the other hand, the susceptibility of the axial configuration to spectral interferences and effects caused by high concentrations of dissolved solids. The study was carried out using standard reference materials of bauxite, refractory, silicon carbide and glass that were fused using Na^+ and Li^+ fluxes. All analytes were determined using selected ionic and atomic emissions lines in solutions containing 0.1, 1.1 and 2.2 % m/v of dissolved solids. The instrument was calibrated using analytical solutions prepared in acid or in the reagents media. The ICP OES parameters were optimized in order to obtain robust and non robust conditions according to the Mg II / Mg I ratio. The limits of detection, dynamic linear range, and sensitivity were established. Despite the complexity of the samples, suitable results were obtained for all of them. The most critical aspect was related to the quartz torch lifetime and it was not possible to introduce solutions containing 2.2. m/v of dissolved solids. The deposition of solids in the quartz torch was minimized by increasing the flow-rate of the auxiliary gas to 2.25 L min^{-1} . Severe matrix effects were not observed in robust and non

robust operating conditions (recoveries were around 100 ± 20 % for minor elements and 100 ± 10 % for major elements). Finally, this research led to the establishment of analytical procedures for each sample material. The best experimental conditions were those that allowed the determination of most analytes in the same sample solution taking into account the multielement capacity of the ICP OES.

SUMÁRIO

1.0. INTRODUÇÃO.....	2
2.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Aspectos históricos de plasmas com configuração radial e axial.....	4
2.2. Preparo de amostras para espectrometria de emissão óptica com plasma induzido – considerações gerais.....	5
2.3. Fusão.....	6
2.4. Figuras de Mérito – Como avaliar o desempenho de um método analítico em ICP OES.....	17
2.5. Aplicações do método de fusão para digestão de amostras de sólidos inorgânicos com determinação dos constituintes de interesse por ICP OES.....	22
2.5.1 Espectrômetros de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente radiais e axiais.....	23
3.0. OBJETIVO.....	36
4.0. PARTE EXPERIMENTAL.....	37
4.1. Instrumental.....	37
4.1.1. ICP OES.....	37
4.1.2. Balança Analítica.....	41
4.1.3. Forno Mufla.....	41
4.1.4. Purificador de Água.....	41
4.2. Reagentes, soluções e materiais.....	41
4.3. Amostras.....	42
4.4. Preparo das amostras.....	43
4.4.1 Fusão e diluição das amostras.....	43
4.5. Determinação dos analitos por ICP OES axial.....	45

4.5.1. Soluções analíticas de calibração.....	45
4.5.2. Cálculos.....	47
4.5.3. Condições de operação do plasma.....	47
4.5.3.1. Razão Mg II / Mg I.....	47
4.5.3.2. Seleção dos comprimentos de onda.....	48
4.5.4. Limites de Detecção.....	48
4.5.5. Efeitos causados por elementos facilmente ionizáveis.....	49
4.5.6. Faixa Linear de Calibração.....	49
4.5.7. Sensibilidade.....	50
5.0. RESULTADOS DISCUSSÃO.....	51
5.1. Razão Mg II / Mg I.....	51
5.2. Figuras de mérito para soluções obtidas por fusão.....	54
5.2.1. Limites de Detecção.....	54
5.2.2. Linearidade.....	58
5.2.3. Sensibilidade.....	61
5.3. Efeitos causados por elementos facilmente ionizáveis.....	65
5.4. Análise química das amostras.....	69
5.4.1. Bauxita.....	70
5.4.1.1. Procedimento de Análise.....	86
5.4.2. Refratário.....	88
5.4.2.1. Procedimento de Análise.....	90
5.4.3. Carbetto de Silício.....	92
5.4.3.1. Procedimento de Análise.....	94
5.4.4. Vidro.....	96
5.4.4.1. Procedimento de Análise.....	97
6.0. CONCLUSÃO.....	101
7.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

APÊNDICE

ANEXOS

INTRODUÇÃO

1.0 - INTRODUÇÃO

O rápido e constante desenvolvimento das atividades humanas aumenta a necessidade e a importância da análise química, que possibilita a tomada de decisões cotidianas em diferentes campos, como o industrial, ambiental ou da saúde. A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, é uma técnica instrumental que apresenta numerosas aplicações na caracterização de materiais. A grande aceitação dessa técnica pode ser explicada por suas excelentes características analíticas, tais como alta precisão e exatidão, alta seletividade e sensibilidade, baixos limites de detecção e ampla faixa linear de calibração. Contudo, a ocorrência de indesejáveis efeitos matriciais pode afetar a exatidão e precisão dos resultados analíticos. Uma etapa crítica na caracterização de materiais por ICP OES é a escolha de um procedimento adequado para a digestão das amostras, que podem ser divididas entre aquelas que já estão na forma de uma solução aquosa (amostras de água, sangue, urina, entre outras), em outras formas de líquidos (óleos, combustíveis, solventes orgânicos, entre outras) ou na forma sólida (solos, cerâmicas, refratários, plantas, tecidos animais, metais, plásticos, entre outros).

As amostras sólidas analisadas por ICP OES, geralmente são convertidas em uma solução representativa empregando um método de digestão apropriado¹. Para quase todas as técnicas de digestão existentes são utilizados reagentes químicos que podem ser ácidos diluídos e concentrados, misturas de ácidos, mistura de ácidos com outros reagentes ou sais, entre outros. No caso de amostras inorgânicas complexas, como materiais cerâmicos, geológicos etc., a dificuldade em obter uma solução representativa é maior, sendo que os métodos mais comumente usados são: dissolução via ataque ácido envolvendo o uso de ácido fluorídrico ou fusão.^{2,3} Os métodos baseados em fusão são eficientes e aplicáveis a uma ampla faixa de materiais e composições, pois sua eficiência não é afetada pela composição mineralógica da amostra e possibilitam a

determinação de elementos em concentrações maiores a traços.⁴ No entanto, o alto conteúdo de sólidos dissolvidos presentes nas soluções resultantes pode causar interferências de transporte e espectrais, afetar os brancos analíticos e deteriorar os valores para as concentrações equivalentes aos sinais de fundo e, conseqüentemente, os limites de detecção. Esses efeitos podem ser agravados quando as medidas são efetuadas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial, que, desde a sua concepção, é tido como inadequado para amostras complexas.⁵ A presença de elementos facilmente ionizáveis em altas concentrações também pode causar perturbações nos processos do plasma. Dessa forma, amostras sólidas complexas podem ser adequadamente convertidas em soluções por fusão e, por sua vez, essas poderiam ter sua composição química determinada por ICP OES. Essa combinação atrativa de estratégias pode ser considerada rotineira quando se emprega um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração radial, porém pode afetar criticamente o desempenho de um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial. Esse último aspecto será focado no trabalho desenvolvido nesta tese.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.0 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Aspectos históricos de plasmas com configuração radial e axial

Na década de 60, dois grupos de pesquisadores, o de Stanley Greenfield na Inglaterra e Velmer A. Fassel nos Estados Unidos, utilizaram pela primeira vez uma fonte de plasma com acoplamento indutivo para fins analíticos.^{6,7} Desde então, a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente tem mostrado grande potencial para a determinação multi-elementares nas mais diferentes áreas de pesquisa científica. Muitos estudos foram realizados ao longo dessas décadas levando à aperfeiçoamentos na instrumentação, sempre objetivando ampliar cada vez mais o campo de aplicações dessa técnica.⁸ Um dos marcos da evolução dessa técnica, desde a sua introdução em 1969, foi a proposição de equipamentos com configuração axial em 1975, que propiciaram uma maior sensibilidade às determinações analíticas. A idéia geralmente difundida é que equipamentos com visão axial (geralmente com tocha de quartzo posicionada horizontalmente) se caracterizam por possibilitarem medidas com maior sensibilidade, porém com maior ocorrência de interferências espectrais quando comparados aos equipamentos com visão radial (geralmente com tocha de quartzo posicionada verticalmente). Portanto, apesar do significativo ganho em sensibilidade alcançado com a configuração axial, essa idéia apresentou baixa aceitação devido ao limitado desempenho do equipamento frente às interferências espectrais observadas. Somente nos anos 90, com o desenvolvimento de interfaces adequadas denominadas *shear-gas* e *end-on-gas* (FIGURA 2.0), é que foi possível minimizar as interferências associadas à região mais fria do plasma na qual predominam os processos de recombinação.⁸ A interface *shear-gas* utiliza um fluxo de gás (15 a 20 L min⁻¹) perpendicular ao gás de formação e manutenção do plasma, enquanto que *end-on-gas*, um fluxo de gás (1 a 2 L min⁻¹) em contracorrente. Desde então, a utilização dessa técnica na análise química de materiais diversos vem se

destacando, apesar de acreditar-se ainda hoje, que a configuração axial é inadequada para aplicações nas quais a complexidade matricial é elevada. Entende-se que para esse tipo de amostra a configuração radial ainda é a melhor alternativa, como estabelecido em diversos trabalhos publicados na literatura.⁹⁻¹⁴

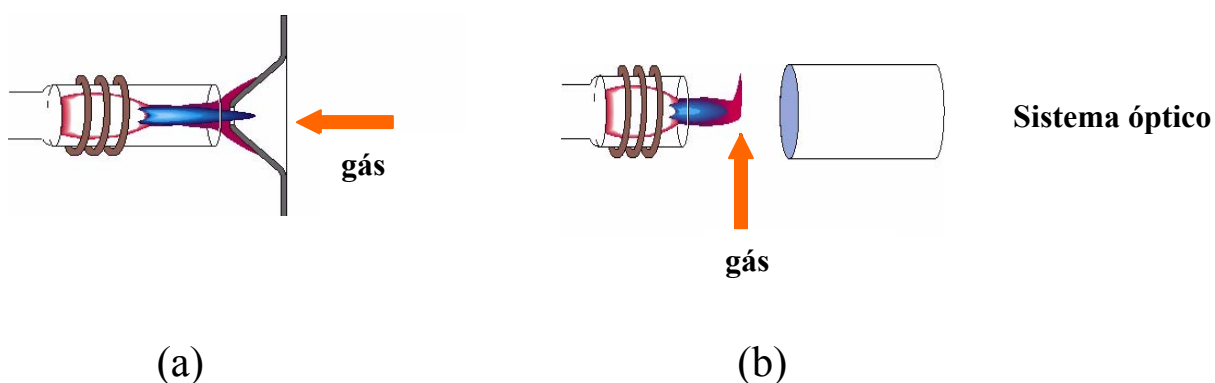


FIGURA 2.0 - Interfaces de remoção da zona fria do plasma: (a) end-on gas; (b) shear-gas

2.2 - Preparo de amostras para espectrometria de emissão óptica com plasma induzido – considerações gerais

O desenvolvimento de um procedimento de preparo de amostras que resulte em completa solubilização, sem a volatilização ou perda de elementos voláteis, redução de contaminações causadas pelo frasco e pela atmosfera, baixos valores de branco dos reagentes e rapidez, é um dos pontos mais críticos de uma análise química empregando ICP OES. Partindo do princípio que não existe uma técnica de preparo de amostras que seja universal, devem ser observados, prioritariamente, os requerimentos do elemento a ser determinado, da amostra e das condições da solução final (concentração ácida, viscosidade, entre outras).³

Dentre as estratégias empregadas para o preparo de amostras sólidas para determinação por ICP OES podem ser citadas a dissolução direta

em água sem mudança química e a dissolução em ácido, mistura de ácidos ou fusão, com mudança química.

A decomposição por via úmida pode ser promovida em sistemas abertos e sistemas fechados, com aquecimento convencional ou assistido por microondas. Já o preparo de amostras via combustão pode ocorrer em sistemas abertos denominados via seca, ou sistemas fechados em frascos de combustão. Outra técnica de digestão de amostras sólidas é a fusão que envolve uma reação heterogênea executada em altas temperaturas entre um fundente e o material da amostra. Como resultado desse procedimento, um mineral original ou fases refratárias são convertidos em formas sólidas diferentes que são facilmente dissolvidas em ácidos, bases ou até mesmo em água.¹⁵

Um procedimento ideal para digestão de sólidos inorgânicos deve ser eficiente e rápido, apresentar ausência de interferências entre reagentes e analitos, sendo que os reagentes devem estar disponíveis em elevado grau de pureza. Perdas por volatilização e contaminações devem ser desprezíveis e tanto os reagentes como a amostra não devem atacar o recipiente no qual será conduzida a reação. Além disso, o método de digestão deve apresentar baixa insalubridade e periculosidade, sendo a solução final representativa do sólido original e compatível com a técnica instrumental de medida.¹⁶

2.3 - Fusão

O método de fusão pode ser utilizado no preparo de amostras tanto para as técnicas espectrométricas que utilizam a amostra na forma sólida (XRF) do inglês *X-ray fluorescence*, como para aquelas que utilizam a amostra na forma de uma solução representativa, como é o caso da espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente. Esse método é empregado para materiais que não são dissolvidos em ácidos minerais concentrados a

quente, ou são atacados lentamente e/ou dissolvidos parcialmente. A fusão é adequada ainda àqueles materiais que dão origem a soluções ácidas instáveis apresentando componentes com tendência para precipitar, como a sílica. Como exemplos de materiais de difícil dissolução em ácidos podem ser citados: cimento, aluminatos, silicatos, minérios de Ti e Zr; minerais mistos de Be, Si, Al, resíduos insolúveis de minérios de ferro, óxidos de cromo, silício e ferro, óxidos mistos de tungstênio, silício e alumínio. O ácido comumente utilizado na digestão desses materiais é o HF, que forma compostos voláteis com Si (SiF_4) e B (BF_3)¹⁶, tornando-se uma limitação do método quando se pretende determinar tais elementos. O procedimento típico da fusão envolve o aquecimento da mistura da amostra finamente moída (preferencialmente abaixo de 200 mesh – 75 μm) com o fundente sob elevadas temperaturas até fusão completa. Os fundentes podem ser hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos, dissulfatos, boratos, peróxidos, fluoretos ou óxido bórico, e a proporção entre as massas de amostra e fundente varia de 1:2 a 1:50 m/m.¹⁶ A escolha do fundente depende do tipo de amostra a ser dissolvida e da sua basicidade, sendo que um fundente ácido é adequado para digestão de amostras contendo altos teores de óxidos básicos e carbonatos, enquanto que amostras ácidas requerem o uso de fundentes básicos.¹⁷ Geralmente a mistura é colocada em cadinho de Ni ou Pt-Au e o líquido fundido se solidifica quando resfriado à temperatura ambiente, que se desprende das paredes do cadinho quando quebrado em movimentos leves. Um reagente químico (do inglês *non-wetting*) pode ser utilizado para facilitar a remoção desse bolo fundente das paredes do cadinho (NaBr, LiBr, KI, CsI, entre outros), sendo que sua massa, em geral, deve ser limitada a no máximo 100 mg. Se a fusão for bem sucedida, o sólido resultante é facilmente dissolvido em água ou ácido diluído.¹⁸

A velocidade de decomposição depende da área superficial das substâncias a serem dissolvidas. Um fator limitante é a alta viscosidade dos fundidos comparados às soluções, uma baixa razão de difusão dos íons liberados

e a formação de produtos insolúveis na interface plasma/espectrômetro. O processo é também afetado pelas características químicas do solvente e propriedades das substâncias a serem decompostas, como por exemplo, energia de ligação dos átomos e íons na estrutura. Os produtos da fusão nem sempre são prontamente dissolvidas e freqüentemente, várias novas fases são obtidas durante a fusão, as quais são mais facilmente solúveis em ácidos que as fases originais. A formação de compostos com solubilidades variadas pode ser vantajosa na separação de grupos de substâncias.¹⁷

Os métodos de fusão em geral são bastante eficientes e isso se deve ao fato dos eletrólitos inorgânicos serem solventes poderosos, nas elevadas temperaturas alcançadas durante o processo de fusão (atingindo a 1200 °C dependendo do fundente utilizado) e o fato do eletrólito fundido agir como ácido ou base de Lewis.¹⁶

As reações heterogêneas que ocorrem nas fusões podem ser divididas em 2 grupos maiores: (1) reações de ácido-base e (2) reações de óxido-redução. As reações de ácido-base podem ocorrer em fusões alcalinas (carbonatos, boratos e hidróxidos) e fusões ácidas (dissulfatos, fluoretos e óxido de boro). Por sua vez, as reações de óxido-redução podem ocorrer em fusões oxidantes (agentes de fusões alcalinas + oxidantes, peróxidos) e fusões redutoras (agentes de fusões alcalinas + redutores, fusões com enxofre e bases)¹⁷.

Na TABELA 2.0 estão listados alguns fundentes utilizados em decomposições por fusão.

Muitas aplicações da utilização de fusão na digestão de materiais inorgânicos podem ser encontradas na literatura, tanto nas décadas de 1950 e 1970^{2,19-20} quanto em artigos de 2003 e 2005.²¹⁻²³ Dessa forma, alguns trabalhos foram selecionados e serão discutidos com o intuito de ressaltar a aplicabilidade de fundentes desde os mais comuns como Na_2CO_3 , LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e mistura deles, até aqueles mais específicos como por exemplo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, entre outros.

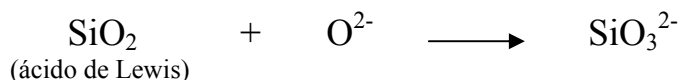
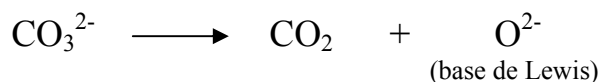
TABELA 2.0 - Pontos de fusão de compostos comumente utilizados para a fusão de amostras. Adaptado de Anderson¹⁶ e Sulcek.¹⁷

Fundente	Símbolo	PF (°C)
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	851
Hidróxido de Sódio	NaOH	314
Peróxido de Sódio	Na ₂ O ₂	675
Hidrogenosulfato de Amônio	NH ₄ HSO ₄	147
Hidrogenosulfato de Potássio	KHSO ₄	214
Pirosulfato de Sódio	Na ₂ S ₂ O ₇	401
Pirosulfato de Potássio	K ₂ S ₂ O ₇	414
Tetraborato de Sódio	Na ₂ B ₄ O ₇	450
Metaborato de Lítio	LiBO ₂	839
Tetraborato de Lítio	Li ₂ B ₄ O ₇	845
Fluoreto de Potássio	KF	856
Nitrato de Sódio	NaNO ₃	306
Óxido de Boro	B ₂ O ₃	450

O agente fundente mais comum é o carbonato de sódio que é encontrado comercialmente em pureza adequada para a determinação de constituintes maiores e menores. Os recipientes utilizados para fusão com carbonatos são usualmente de Pt ou suas ligas, sendo que o tempo de vida útil do cadinho dependerá da textura do metal, temperatura de fusão e a composição do material decomposto. Como os carbonatos são usados principalmente na decomposição de silicatos (tais como rochas e vidros), quando se utiliza uma chama como fonte de calor, pode ocorrer perda acentuada de ferro da amostra para o cadinho de platina, causando perdas do analito e prejuízos ao cadinho. No entanto, esse efeito pode ser minimizado realizando-se a fusão em forno mufla.¹⁹

Durante a fusão, ligações de polissilicatos e aluminosilicatos são dissociadas formando silicatos alcalinos, solúveis em água ou em ácidos minerais.

É sabido que o Na_2CO_3 é uma excelente fonte de íons O^{2-} :



O sal sódico do SiO_3^{2-} é solúvel em água, promovendo assim a dissolução da sílica.¹⁶

Carbonatos alcalinos são bastante eficientes como agentes fundentes na determinação de impurezas em carbetos de silício, apesar de alguns compostos serem volatilizados durante o processo de fusão como As e Se parcialmente, Tl e Hg completamente, conforme TABELA 2.1. No entanto, a determinação de Re em amostras de interesse geológico por ICP-MS (do inglês *inductively coupled plasma-mass spectrometry*) foi possível a partir da digestão via fusão com Na_2CO_3 em cadinho de platina. Os resultados foram concordantes com àqueles obtidos a partir da digestão ácida das amostras.²¹

A utilização de combinações de Na_2CO_3 com agentes oxidantes como KNO_3 , KClO_3 ou Na_2O_2 ¹⁶ pode melhorar a eficiência da fusão, para materiais de elevada resistência química. Bem como misturas com outros agentes fundentes como o K_2CO_3 utilizado na decomposição de pós de cerâmicas avançadas, Si_3N_4 e BN. A mistura 1:1 m/m de Na_2CO_3 e K_2CO_3 foi adicionada às amostras e a fusão efetuada em cadinho de platina.¹¹

O $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (bórax) é um fundente que pode ser utilizado isoladamente ou em combinação com o Na_2CO_3 , sendo que as temperaturas de fusão podem variar de 1000 – 1200 °C. A mistura pode ser utilizada em procedimentos de decomposição de solos como proposto por Medved et al..²⁴ Outro material digerido por essa mistura é o nitreto de titânio (TiN) na

proporção de 1:20 m/m (amostra:fundente) em cadinho de platina. A mistura é eficiente apesar de TiN ser um material com elevada dureza, resistência à abrasão, alto ponto de fusão, alta estabilidade química à elevadas temperaturas e condução metálica.²² Da mesma forma, o nitreto de alumínio (AlN) pode ser digerido utilizando essa mistura devido à sua baixa solubilidade em meio ácido, mesmo em sistemas de aquecimento assistido por microondas. A mesma proporção amostra:fundente utilizada para TiN foi requerida no caso do AlN. A solução resultante após dissolução do bolo fundente em água, foi utilizada para comparar os resultados obtidos na determinação de impurezas a partir da introdução de suspensões em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.²⁵

Ácido bórico quando misturado ao Na_2CO_3 (2:3 m/m) origina uma mistura capaz de digerir óxido de zircônio, quando submetido à temperatura de 1000 °C durante 15 min em cadinho de Pt-Au (5 % m/m).²⁶

O metaborato de lítio (LiBO_2) é um fundente freqüentemente utilizado, pois além de estar disponível comercialmente em elevada pureza, apresenta excelente solubilidade para muitos elementos. Apesar de ser susceptível à cristalização, é o fundente preferido para o preparo de soluções devido à sua baixa viscosidade.¹⁵ Diversas aplicações utilizando LiBO_2 podem ser encontradas na literatura, como a decomposição de silicatos em cadinho de grafite na proporção 1: 1 m/m (amostra/fundente). A fusão foi realizada à 1000 °C durante 30 min. A dissolução do fundido foi feita em HNO_3 8 % v/v, sendo que o procedimento total foi finalizado num período de 3 - 4 h.²⁰ Outras amostras de interesse geológico foram digeridas via fusão com LiBO_2 , sendo que em alguns casos, o fundido foi dissolvido em HNO_3 diluído^{23,27,28} e HCl também diluído.²⁹

Amostras de materiais cerâmicos também podem ser digeridas utilizando fusão com LiBO_2 em cadinho de platina sob temperaturas em torno de 900 – 1000 °C.³⁰ Outra aplicação interessante do LiBO_2 como fundente na

digestão de materiais é o caso da determinação de Mn em sabão em pó por ICP OES e ICP-MS. As amostras fundidas foram dissolvidas em HNO₃ e limites de detecção da ordem de sub $\mu\text{g g}^{-1}$ foram obtidos para ambas as técnicas. Amostras altamente complexas como o sabão em pó, não são digeridas facilmente. Os componentes orgânicos podem ser destruídos pela queima via seca, mas os constituintes inorgânicos tais como silicato de sódio, são altamente resistentes e insolúveis em ácidos concentrados. Por isso, a fusão alcalina se apresenta como uma excelente opção para digestão dessas amostras, principalmente devido ao tempo relativamente curto necessário para a execução desse processo. Deve-se salientar que o método anteriormente utilizado se baseava na extração do analito em HNO₃ diluído à quente, resultando em várias horas para o preparo de uma amostra.³¹

O tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇) é pouco higroscópico e pode ser usado diretamente ou em combinação com LiBO₂. O Li₂B₄O₇ é um ácido fraco, adequado principalmente para a fusão de amostras com características básicas. O fundido é altamente viscoso, sendo que os vidros formados são dificilmente dissolvidos em ácidos minerais. Tal como outros boratos fundidos, esse vidro também adere fortemente à platina do cadinho, sendo aconselhável o uso de cadinho de Pt-Au.¹⁷ Como citado anteriormente, o Li₂B₄O₇ pode ser utilizado isoladamente, como demonstrado por Paama et al.¹⁴ na digestão de amostras arqueológicas e argilas, como também em mistura com LiBO₂. Amostras de rochas graníticas foram digeridas por fusão com mistura de LiBO₂ + Li₂B₄O₇ (1 + 4 m/m) em cadinho de grafite, na proporção de 1:3 m/m (amostra/fundente). O produto da fusão foi dissolvido em HCl diluído. A fusão foi realizada em forno mufla sob temperatura de 1000 °C durante 20 min.³² A mesma mistura foi utilizada na digestão de minério de nióbio-tântalo para determinação de diversos elementos via ICP OES.³³

Em estudos anteriores, observou-se que o tetraborato de lítio é mais eficiente na fusão de aluminossilicatos do que o metaborato. No entanto, a

mistura de 4 + 1 m/m de LiBO_2 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ corresponde a um eutético com ponto de fusão de 832 °C, considerada o agente fundente universal para amostras com elevadas concentrações de óxido de silício e alumínio.¹⁵

Outros fundentes menos comuns também podem ser úteis na digestão de materiais inorgânicos, como a mistura de metaborato de potássio (KBO_2) e carbonato de potássio (K_2CO_3), utilizada para dissolução de silicatos. Essa mistura binária (3:2 m/m) pode fundir amostras de rochas basálticas, areia ou vidros em pó em cadinho de platina com aquecimento em forno mufla. A vantagem desse procedimento é o curto tempo de fusão, cerca de 10 min e a rápida dissolução do fundido em meio ácido, que pode ser HCl , HNO_3 ou H_2SO_4 diluídos.³⁴

Kohl et al.³⁵ utilizaram $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na digestão de pós cerâmicos à base de ZrO_2 . A proporção 1:10 m/m (amostra/fundente) foi fundida em recipientes de quartzo sob temperaturas de até 450 °C em forno mufla, sendo o produto resultante dissolvido em HNO_3 2% v/v. A vantagem do emprego desse fundente reside na baixa temperatura de fusão requerida (< 500 °C) possibilitando o uso de recipiente de quartzo e minimizando a perda de elementos potencialmente voláteis.³⁵

Para a determinação de impurezas presentes em baixas concentrações em ZrO_2 , outros fundentes podem ser utilizados como por exemplo $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{LiBO}_2/\text{H}_3\text{BO}_3$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{Li}_2\text{CO}_3$ ou $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Esses métodos de fusão demandam menos tempo que os processos de digestão ácida, porém necessitam de elevadas temperaturas, podendo ocasionar contaminações e ou perda de analitos.³⁶

Das possíveis fontes de contaminação durante um processo de fusão, o fundente e o cadinho podem ser considerados os agentes mais críticos. Com a utilização de reagentes de grau analítico se minimiza a possibilidade de contaminação proveniente do fundente. Já o cadinho pode causar contaminações como por exemplo na fusão com Na_2O_2 em cadinho de Ni na qual pode ser

observada contaminação por Cu, Mn, Ni e Zn. Utilizando cadinho de Zr com o mesmo fundente pode ser observada a contaminação do próprio Zr.³⁷

TABELA 2.1 - Aplicações do método de fusão na decomposição de materiais inorgânicos, adaptada de Krug.¹⁵

Fundente	T (°C)	Material do Cadinho	Amostras	Elementos Voláteis
Na ₂ CO ₃	850-1000	Pt, Ni, Zr	silicatos, solos, óxidos carbonatos, sulfatos, fosfatos, fluoretos	Ag, As, Bi, Br, Cd, Cl, F, Ga, Hg, In, I, Os, Pb, Re, Ru, S, Sb, Se, Te, Tl, Zn
Na ₂ CO ₃ + Na ₂ B ₄ O ₇	900-1000	Pt, Pt-Au	silicatos, solos, bauxita, óxidos de Al, Ti, Fe, Mn, Cr, Sn, Zr, Nb, Ta	Ag, As, Bi, Br, Cd, Cl, F, Ga, Hg, In, I, Os, Pb, Re, Ru, S, Sb, Se, Te, Tl, Zn
LiBO ₂ ou Li ₂ B ₄ O ₇	900-950	Pt, Pt-Au, Grafite	silicatos, solos, óxidos de Al, Cr, Mg, Ca, Fe, materiais refratários	Ag, As, Bi, Br, Cd, Cl, F, Ga, Hg, In, I, Os, Pb, Re, Ru, S, Sb, Se, Te, Tl, Zn
KHSO ₄ ou K ₂ S ₂ O ₇	420-700	Pt	sulfetos, óxidos de Be, Cr, Fe, Nb, Ta, Ti, Zr e lantanídeos	Bi, Cd, Hg, Pb, S, Se, Tl, Zn
KOH	360-450	Ni, Fe, Ag, Zr	silicatos, óxidos de Fe, Ge, Nb, Sn, Te, Ti, W, fosfatos	Bi, Cd, Hg, Se, Tl
Na ₂ O ₂	450-1000	Ni, Fe, Ag, Zr, carbono vítreo, Pt (450 °C máx.)	concentrados de metais preciosos, refratários, silicatos, solos, óxidos de Al, Ti, Fe, Mn, Cr, Sn, Zr, Nb, Ta, ligas metálicas, materiais à base de zinco, minérios	Cd, Hg

Constata-se que os hidróxidos alcalinos têm pontos de fusão consideravelmente menores que os carbonatos alcalinos e são bastante reativos com metais. Devido a esse fato, a escolha do material do cadinho é fator

limitante quando se pretende usar fundentes como KOH, NaOH ou LiOH. Mesmo metais como platina ou paládio e suas ligas são relativamente corroídos, principalmente sob elevadas temperaturas.¹⁷

A quantidade de fundente utilizada depende da basicidade da amostra, sendo que um fundente ácido é adequado para digestão de amostras contendo altos teores de óxidos básicos e carbonatos (um excesso de 3 a 5 vezes comparativamente à massa de amostra é suficiente). Por outro lado, amostras ácidas requerem o uso de fundentes básicos.¹⁷ A TABELA 2.2 apresenta exemplos das categorias de amostras existentes:

TABELA 2.2 - Categorias de amostras e exemplos, adaptada de Krug.¹⁵

Amostras	
Categorias	Exemplos
ácidas	SiO_2 , P_2O_5
básicas	M_xO_y M= Na, Mg, Ca, Al x = 1,2 y = 1,2,3
anfóteras	Fe_2O_3

Quando analisamos criticamente uma técnica de digestão, vários fatores devem ser considerados: (1) se digestão completa é requerida; (2) possível perda do analito por volatilização; (3) a solução final deve ser adequada à técnica instrumental escolhida e ou disponível (matriz da amostra, total de sólidos dissolvidos e possíveis interferências); (4) exatidão e precisão para os elementos determinados deverão ser adequadas e não deverão ser afetadas pelo processo de diluição; (5) tempo de preparo da amostra não deve ser exageradamente longo e (6) o procedimento deverá ter um custo razoável.⁹ Em geral, a fusão alcalina é um procedimento efetivo para digestão de rochas e fases

minerais resistentes ao ataque ácido, possibilitando a quantificação de elementos refratários como exemplo Cr, Hf e Zr.⁹ No entanto, as soluções resultantes da fusão apresentam alto conteúdo de sólidos dissolvidos, o que torna a análise por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, problemática. Uma vez que o total de sólidos dissolvidos deve ser menor que 2 % m/v, o que usualmente não é possível, pois para esse método é comum utilizar uma massa de fundente 7-10 vezes maior que a massa da amostra.⁴ Esse aumento de sais introduzidos pelo processo de fusão implica na necessidade de um aumento da diluição da amostra, causando um aumento significativo dos limites de detecção, prejudicando a determinação de muitos elementos traços. Outra desvantagem é a possível perda dos analitos por volatilização devido às elevadas temperaturas necessárias ao processo de fusão como por exemplo Pb, Sb, Sn e Zn.⁹ Digestão com ácido fluorídrico também é muito utilizada quando se trabalha com materiais de interesse geológico, cerâmicas, entre outros. Porém, quando a digestão é promovida sob pressão ambiente e elevada temperatura, o Si se perde por volatilização como SiF₄. Além de que, amostras digeridas com HF em sistemas fechados (tanto aquecimento condutivo como aquecimento assistido por microondas) para determinação de constituintes de interesse por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, faz-se necessário a adição de 1,0 mL de ácido bórico 4% m/v para cada 0,5 mL de HF utilizado no processo de digestão.³⁸ O ácido bórico por sua vez, complexa os íons fluoreto, evitando o desgaste da tocha de quartzo quando desprovida de tubo central resistente a HF. Esse processo, da mesma forma que a fusão alcalina, promove o aumento do conteúdo total de sólidos dissolvidos na solução da amostra.

Finalmente, apesar de avanços tecnológicos, como a introdução de fornos de microondas com sistemas fechados (alta pressão) para digestão de amostras, método de digestão por fusão em alguns casos se apresenta como uma única alternativa. Um exemplo típico é a digestão de amostras de SiC que

dependendo do processo de fabricação e moagem somente é digerido por fusão alcalina. Assim, estabelecer as melhores condições para a determinação elementar em soluções de amostras preparadas a partir de fusão via ICP OES seja por configuração radial, como configuração axial é relevante principalmente em laboratórios de análise de rotina nos quais a diversidade de amostras é elevada. Deve-se ainda ressaltar que mesmo para aqueles materiais para os quais já existe um método de digestão via ataque ácido estabelecido, muitas vezes, dependendo da amostra, a dissolução não é adequada. Isso implica que em muitas situações a fusão é o caminho mais adequado, senão o único, para essa etapa tão crítica de uma análise química, que é a digestão da amostra.

2.4 - Figuras de mérito – Como avaliar o desempenho de um método analítico em ICP OES

Para avaliar o desempenho de um método analítico em ICP OES, foram estabelecidas algumas figuras de mérito como número de elementos, seletividade, repetibilidade (precisão), estabilidade a longo período, robustez, limites de detecção e exatidão.³⁹ Essas figuras de mérito podem ser determinadas a partir de experimentos simples e levam à caracterização de um método analítico como é o caso da determinação do número de elementos, que se refere diretamente à faixa de comprimentos de onda possível de ser medida pelo sistema óptico. A seletividade, que está relacionada à resolução do sistema dispersivo, pode ser determinada experimentalmente medindo-se a largura à meia altura das linhas de emissão de Ba II em 233 e 405 nm para a região do UV e VIS respectivamente, usando-se uma solução contendo 1 mg L^{-1} de Ba. Quanto menor esse valor, maior a resolução do equipamento. A repetibilidade pode ser expressa como desvio padrão relativo (RSD) do inglês *relative standard deviation* da flutuação do sinal de emissão da linha de Mg I em 285 nm de uma série de replicatas (no mínimo 15) em torno de um valor médio, e

em condições normais de operação, esse valor é tipicamente inferior a 2 %⁴⁰ e dificilmente superior a 5 %.⁴¹ A estabilidade pode ser também expressa como o RSD da flutuação do sinal, no entanto, considerando um período de várias horas. Além disso, há também a estabilidade no início da operação do equipamento, conhecida como *warm up time*, e definida como o tempo necessário a partir da ignição do plasma para garantir que o sistema está pronto para análises quantitativas, ou seja, que os sinais obtidos são aceitáveis (RSD < 1 % para as linhas de Ar I 404 nm, Ba II 455 nm ou Zn II 206 nm).

Dentre as características de um método analítico, a exatidão, precisão e estabilidade a longo período são figuras de mérito prioritárias. A exatidão por sua vez, é a aproximação entre o valor medido experimentalmente e o valor correto, podendo ser avaliada a partir do uso de materiais de referência certificados.³⁹

Outra figura de mérito importante é a robustez, que diz respeito às condições de excitação do plasma. Mermet⁴², em trabalho publicado em 1991, usou a razão das intensidades das linhas de Mg II 280,270 nm / Mg I 285,213 nm para avaliar e otimizar os processos de atomização, excitação e ionização no plasma. O termo robustez é usado para descrever as condições de excitação e atomização em um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, quando são obtidas razões Mg II / Mg I ≥ 10 , correspondentes à condição de equilíbrio termodinâmico local em um plasma, conforme deduzido teoricamente por Mermet et al..⁴² Um plasma robusto pode ser obtido usando baixa vazão de nebulização, uma elevada potência de rádio-freqüência e um tubo injetor da tocha de quartzo com diâmetro igual ou maior que 2 mm.⁴³ No entanto, outro fator importante para obtenção de exatidão e precisão nos resultados em um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente é o sistema de introdução de amostras.

Trevizan et al.⁴⁴ avaliaram as influências da potência aplicada de rádio-freqüência e a vazão do gás de nebulização para diferentes sistemas de

introdução de amostras em um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial. Os resultados obtidos indicaram que condições robustas são dependentes do tipo de nebulizador usado, de forma que para um nebulizador concêntrico, com uma câmara de spray ciclônica ou Sturman-Masters, condições robustas foram obtidas a uma alta potência de rádio-frequência e a uma baixa vazão do gás de nebulização, como já observado anteriormente. Entretanto, para um nebulizador V-groove com uma câmara spray Sturman-Masters é necessário o uso de uma alta vazão de nebulização (p. ex. $> 1,0 \text{ L min}^{-1}$) para garantir condições robustas de operação e elevadas intensidades de emissão de Mg.⁴⁴ Assim, esse plasma robusto é capaz de suportar mudanças na natureza ou concentração da matriz da amostra, sem, no entanto, apresentar variações significativas nos sinais analíticos.⁴⁵ Outra estratégia utilizada para minimizar interferências matriciais, além da utilização de condições robustas, é a compatibilização de matriz (*matrix matching*). Esse procedimento consiste no preparo de soluções analíticas de calibração contendo concentração(ões) do(s) elemento(s) majoritário(s) e quantidade de ácido ou agente fundente iguais ao da amostra. Entretanto, essa simulação requer um perfeito conhecimento da matriz da amostra, o que nem sempre é possível. Para amostras geológicas essa estratégia é muito utilizada, assim como a calibração com materiais de referência certificados.⁴⁶

A padronização interna também pode ser utilizada para melhorar a repetibilidade e exatidão de um método analítico. O padrão interno é um elemento que é adicionado em concentração constante em todas as amostras e soluções analíticas de calibração, que será medido de tal forma a obter valores da razão do sinal do analito sobre o sinal do padrão interno. Contudo, a escolha do padrão interno é um fator crítico pois geralmente é um elemento não presente entre os constituintes da amostra e que não seria usualmente determinado. A adição do padrão interno, e, a medida da razão de sinais, deve possibilitar a

correção de interferências de transporte e flutuações instrumentais que afetem a repetibilidade dos sinais analíticos.⁴¹

Para espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração radial, a razão Mg II / Mg I apresenta valores maiores que para configurações axiais, isso porque, quando o modo de observação convencional é usado, as razões Mg II / Mg I são usualmente medidas seguindo uma otimização da altura de observação correspondendo ao ótimo da emissão da linha iônica. Em contraste, quando o modo de visão axial é usado, ambas as zonas de emissão de linhas iônicas e atômicas são investigadas pelo sistema de detecção.⁴⁵ Portanto, resultados experimentais indicam que plasmas radiais são considerados robustos quando a razão Mg II / Mg I > 10, enquanto que para plasmas axiais a razão Mg II / Mg I > 8. Esses valores foram obtidos multiplicando-se as razões de intensidade Mg II / Mg I por um fator de correção para compensar a diferença na resposta do detector de estado sólido para os dois comprimentos de onda do Mg. No caso do ICP OES Vista da Varian, o fator foi estabelecido em 1,8⁵:

No entanto, a possibilidade de trabalhar com plasmas em condições não robustas de operação, não deve ser descartada. Mesmo porque, elevadas potências de rádio-freqüência causam desgaste na tocha de quartzo, fonte de potência e comprometimento da razão sinal analítico / sinal de fundo, mesmo quando o modo de observação axial é utilizado. Além disso, a utilização de condições robustas não garante a completa eliminação de efeitos matriciais.⁴³

Diante de todas as considerações acima, a utilização ou não de condições robustas de operação deve ser definida de acordo com as necessidades analíticas. O analista deverá considerar ainda o tipo de configuração do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (radial ou axial), a complexidade da matriz da amostra (total de sólidos dissolvidos, elementos facilmente ionizáveis), características do elemento de interesse

(sensibilidade, linhas iônicas ou atômicas), sistema de introdução de amostra, precisão e exatidão requeridas.

Um estudo comparando as duas configurações radial e axial quanto ao desempenho analítico foi realizado por Silva et al.⁴⁷ Os autores compararam figuras de mérito para ambos os espectrômetros de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente quanto ao *warm up time*, estabilidade a curto e longo prazo, resolução espectral das linhas UV e VIS e limites de detecção. Ambos os equipamentos apresentavam sistema de detecção e gerador de rádio-freqüência idênticos, diferindo apenas no modo de observação. Os resultados apontaram que para um equipamento com configuração radial, o *warm up time* foi 2 vezes menor que para aquele com configuração axial. A robustez, estabilidade a curto e longo período e as resoluções espectrais nas regiões do UV e visível foram similares para ambas configurações. Por outro lado, a sensibilidade alcançada para o Ni com a configuração axial foi 20 vezes melhor que com a radial, enquanto que os LOD's do inglês *limit of detection* (limite de detecção) e BEC's do inglês *background equivalente concentration* (concentração equivalente do sinal de fundo) foram similares para todas as concentrações de carbono estudadas.⁴⁷

Dessa forma, considerando-se a necessidade de emprego de fusão para a digestão de amostras inorgânicas com alta inércia química e o efeito de meios complexos sobre medidas em ICP OES, o próximo item discutirá a literatura referente ao emprego de um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configurações axial e radial para a análise de digeridos obtidos por fusão e, conseqüentemente, contendo um alto teor de sólidos dissolvidos.

2.5 - Aplicações do método de fusão para digestão de amostras de sólidos inorgânicos com determinação dos constituintes de interesse por ICP OES

Em revisão da literatura, constata-se que diversos trabalhos envolvendo o método de fusão para digestão de amostras de sólidos inorgânicos com determinação dos constituintes de interesse por ICP OES estão reportados. A técnica de ICP OES é reconhecida como uma técnica multi-elementar confiável, para determinação de elementos maiores, menores e traços em diversos tipos de amostras. Porém, na grande maioria dos trabalhos, o espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente é encarado apenas como uma ferramenta analítica. Poucos trabalhos avaliaram os possíveis efeitos matriciais provocados pela presença de elementos facilmente ionizáveis como Na e Ca^{5,48-50} na amostra, interferências de ácidos utilizados na digestão das amostras⁵¹ ou avaliaram a eficiência da interface utilizada para remover a zona fria indesejável do plasma no caso de plasmas axiais.⁸ Em geral, esses trabalhos também não avaliaram sistematicamente as melhores condições de operação⁵² ou até mesmo as figuras de mérito envolvidas como o número de elementos, a sensibilidade, a seletividade, a repetibilidade, a estabilidade, a exatidão, a robustez e os limites de detecção.³⁹

Portanto, o desempenho do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente foi em geral superficialmente avaliado e discutido. Na discussão abaixo, exemplificaram-se aplicações da digestão por fusão nas determinações de constituintes de interesse em espectrômetros de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configurações radiais e axiais, considerando-se as condições experimentais utilizadas e quando possível avaliar o desempenho do instrumento frente à introdução de soluções complexas.

2.5.1 Espectrômetros de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente radiais e axiais

Espectrômetros de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração radial, geralmente com tocha posicionada verticalmente ao sistema óptico, foram os primeiros a serem introduzidos comercialmente e, até recentemente, considerados como a configuração convencional. Ao longo dos anos, diversos trabalhos foram desenvolvidos, ampliando cada vez mais o campo de aplicações dessa técnica, como no caso da caracterização de amostras de vidro borossilicato provenientes de reprocessamento industrial de um “lixo de alta radioatividade” (combustível utilizado em reatores nucleares). Mais uma vez a importância da análise química é destacada, bem como a existência de métodos e técnicas analíticas adequadas. Nesse estudo, os autores utilizaram Na_2O_2 como fundente, na proporção de 1:15 m/m de amostra e fundente para determinação de Si e B. O recipiente utilizado foi um cadinho de Zr a 700 °C. Como citado anteriormente, a escolha do material do cadinho depende do fundente e, conseqüentemente, da temperatura de fusão, do tipo de amostra e dos analitos a serem determinados. Nesse caso, optou-se pelo cadinho de zircônio provavelmente devido à sua elevada resistência química. Para a determinação dos demais analitos Li, Na, Mg, Al, P, Cr, Fe, Ni, Sr, Mo, La, Ce, Nd, U e inclusive Zr, os autores utilizaram a digestão com HF e HClO_4 . O resíduo insolúvel da digestão ácida foi dissolvido posteriormente por fusão com Na_2O_2 em cadinho de níquel, uma vez que o Zr era um elemento de interesse. As soluções resultantes foram analisadas em um espectrômetro Shimadzu, modelo ICP 1000 II, com algumas modificações que permitiram a introdução de amostras radioativas. As condições de operação foram 1,2 kW de potência aplicada e 1,2 L min^{-1} de vazão do gás de nebulização. Informações sobre o tipo de configuração radial ou axial, e interferências encontradas não foram reportadas, mesmo porque o objetivo desse trabalho não era avaliar o desempenho do espectrômetro de

emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, e sim a viabilidade dos métodos de caracterização. Os autores informaram apenas que os resultados obtidos apresentaram boa concordância com os valores esperados, exceto para B que apresentou valores menores, provavelmente devido à perda por volatilização durante o processo de fusão sob elevada temperatura. Um material de referência certificado foi utilizado (Vidro NIST SRM 1412) para avaliar a exatidão das medidas.¹³

A fusão com boratos consiste em uma das técnicas mais limpas para o preparo de soluções, sendo que os produtos de reação são isentos de gases tóxicos e não requer a limpeza ácida dos recipientes de reação.¹⁸ A eficiência da fusão com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ foi avaliada na dissolução de amostras de fibras de vidro, nas quais tanto a capa da fibra como o preenchimento propriamente dito foram analisados. Os analitos Zr, Ba, Y, La, Al e Na originalmente na forma de ZrF_4 , BaF_2 , YF_3 , LaF_3 , AlF_3 e NaF foram determinados a partir da dissolução por fusão, ataque ácido e introdução de suspensões. Para o procedimento por fusão utilizou-se uma proporção de amostra e fundente de 1:10 m/m, com uma diluição de 1500 vezes para os analitos Y, La, Al e Na e de 15000 vezes para Zr e Ba. As condições de operação do plasma foram 1,2 kW de potência aplicada de rádio-freqüência e $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de vazão do gás de nebulização, que provavelmente favoreceram condições robustas de operação apesar desse aspecto não ter sido discutido. Os três métodos foram comparados e os resultados foram concordantes.⁵³

Um percentual significativo das aplicações da ICP OES utilizando fusão para decomposição da amostra se refere à caracterização de materiais geológicos. Esses materiais têm como característica marcante a complexidade matricial e uma elevada resistência química devido as diferentes fases minerais presentes. Por isso, a existência de técnicas analíticas para a caracterização desses materiais é limitada. A fluorescência de raios-X (XRF) é uma técnica muito utilizada nesse processo, bem como a espectrometria de absorção atômica

com chama (FAAS) e a técnica de ICP OES. Outras técnicas mais sofisticadas como análise por ativação neutrônica (NAA) do inglês *analysis by neutronic activation* até espectrometria de massas também são ferramentas importantes para essa tarefa.

Em trabalhos realizados anteriormente, observou-se que a precisão analítica das medidas obtidas por ICP OES em análises de rotina, está em torno de $\pm 2 - 3 \%$ tanto para os elementos maiores quanto para os menores. No entanto, quando se trata de XRF, essa precisão geralmente se situa entre $\pm 0,2 - 0,5 \%$.²⁷ É claro, que existem outras limitações para essa técnica, como por exemplo a elevada quantidade de amostra requerida para a análise de elementos-traço,⁵⁴ que tornam o espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente também atrativo para análises de materiais geológicos, apesar da exatidão inferior. Por isso, uma avaliação objetiva da precisão analítica das duas técnicas foi realizada por Ramsey et al..¹⁰ Nesse trabalho os autores compararam as duas técnicas analíticas, sendo que para as determinações dos elementos-traço por ICP OES, as amostras foram digeridas em meio ácido (diluição 100 vezes) e para os elementos maiores, por fusão com uma mistura de metaborato e tetraborato de lítio, na razão 1:3 m/m (amostra/fundente). A solução preparada por fusão (em meio de HNO₃ diluído) foi diluída 1000 vezes. O espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente utilizado foi um ARL 34000 simultâneo operando em 1,25 kW de potência aplicada de rádio frequência e 1,0 L min⁻¹ de vazão do gás de nebulização, com vazão de bombeamento da amostra de 1,2 mL min⁻¹. A estratégia utilizada pelos autores para minimizar as interferências matriciais foi preparar soluções analíticas de calibração monos-elementares para a determinação dos elementos maiores, enquanto que os elementos presentes em baixas concentrações foram determinados a partir da calibração do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com soluções multi-elementares. Após um estudo estatístico dos resultados obtidos por ICP OES e XRF, os autores

concluíram que a diferença entre eles foram relativamente baixos não devendo afetar sua precisão analítica. Sendo < 1% para os elementos maiores e < 10% para os elementos traços.

Uma avaliação de técnicas de dissolução para análises em ICP OES foi realizada por Totland et al.⁹ Nesse estudo, os autores compararam três técnicas de digestão: (1) fusão alcalina com LiBO_2 ; (2) ácido fluorídrico e perclórico em frascos de PTFE abertos e (3) mistura ácida ($\text{HF} + \text{HClO}_4$) em forno de microondas com sistema fechado. Os elementos de interesse foram determinados por ICP OES e ICP-MS. Dos três métodos de digestão avaliados, a fusão alcalina é o mais comumente usado para digerir amostras geológicas, sendo que a sílica é retida em solução, permitindo a determinação de todos os elementos a partir de uma única preparação. Entretanto, o conteúdo total de sólidos dissolvidos na solução final compromete a exatidão e precisão das medidas estabelecendo-se um total < 1- 2 % (ICP OES) e < 0,1 – 0,2% (ICP-MS). Contudo, mesmo necessitando de diluições extras, a técnica é preferida para determinação de elementos mais refratários como Ti, Zr, W e Cr. Considerando-se que as informações referentes ao espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente são mais relevantes nesta discussão, um equipamento com configuração radial da marca Jobin-Yvon JY70 Plus foi utilizado com as seguintes condições de operação: 1,0 kW de potência aplicada, $0,35 \text{ L min}^{-1}$ de vazão do gás de nebulização e $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ de vazão de bombeamento da amostra. A altura de observação variou de 12 - 15 mm. No que diz respeito à digestão da amostra por fusão com LiBO_2 , a razão amostra/fundente foi de 1:5 m/m, sendo que a mistura foi colocada em cadinho de grafite e submetida à temperatura de 1050 °C durante 20 min. Também foi utilizado serpentinite UB-N (agente “non-wetting”) na razão de 1:7 m/m (UB-N / amostra+fundente) para prevenir que o fundido ficasse aderido às paredes do cadinho. O produto da fusão foi dissolvido em HNO_3 $0,8 \text{ mol L}^{-1}$, perfazendo uma diluição de 1:5000 v/v. Em comparação realizada entre os resultados

obtidos por ICP OES e ICP-MS, os autores observaram uma boa concordância. No entanto, destacaram que o espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente é mais preciso que o espectrômetro de massas com fonte de plasma para elementos cujas concentrações eram moderadas ou altas, demonstrando assim que não ocorreram interferências significativas de outros componentes da matriz, inclusive o fundente utilizado. A vantagem da utilização do espectrômetro de massas com fonte de plasma segundo os autores é que esse é menos afetado por interferências matriciais, possibilitando realizar calibrações a partir de uma única solução mono-elementar preparada em ácido nítrico diluído, diferentemente das curvas analíticas de calibração preparadas a partir da compatibilização de matriz utilizadas para o espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente. Finalmente, os autores compararam as 3 técnicas de digestão utilizadas, listando suas vantagens e desvantagens, concluindo que, para amostras geológicas, não é possível efetuar a determinação de todos os constituintes de interesse a partir de uma única técnica de digestão.⁹

O pigmento à base de dióxido de titânio é um componente essencial em todas as tintas de boa qualidade, consumindo 90% da produção mundial do minério (ilmenita).¹² A utilização desse pigmento em elevada pureza é uma exigência para a melhor conservação do meio ambiente, assim como o conhecimento das concentrações de impurezas como Fe, Mg, Mn, Ca, Al, Cr e V é de fundamental importância na definição das propriedades do pigmento e do seu custo. Fusão com bissulfato de potássio é a técnica mais comum utilizada na digestão de amostras de ilmenita, mas, o elevado conteúdo de sólidos dissolvidos resultante na solução da amostra é problemático para determinações por ICP OES e FAAS.¹² Dessa forma, foi desenvolvido um método rápido para caracterização do minério a partir da comparação de três tipos de digestão da amostra: (1) fusão com bissulfato de potássio, (2) digestão assistida por microondas em meio de HNO₃ + HCl + HF e (3) digestão em ácido fosfórico à quente. Como citado anteriormente, a amostra é fundida em bissulfato de

potássio (aquecido previamente para desidratação) na proporção de 1:80 m/m amostra/fundente, em cadinho de sílica. O bolo fundente é dissolvido em H_2SO_4 , de tal forma que a acidez final seja de 10% v/v. O espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente utilizado foi um seqüencial, modelo 8410 da Labtam – GBC – Austrália. As condições de operação foram 1,0 kW de potência aplicada e vazão de bombeamento da amostra de 3 mL min^{-1} . Os autores concluíram que o método de digestão mais adequado para determinação de impurezas em amostras de ilmenita é a utilização de ácido fosfórico, pois além de rápido, é preciso e não introduz sais dissolvidos na solução da amostra.¹²

Anil et al.³³ também desenvolveram um método de digestão de minério de Ta-Nb em forno de microondas, utilizando o método de fusão para comparação dos resultados. Os elementos Ta, Nb, Fe, Ti, Sn, Mn e W foram determinados em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente JY-24R com configuração radial (Jobin Yvon). O método desenvolvido apresentou vantagens importantes sobre o método convencional (fusão), como elevadas rapidez e exatidão. Apesar de não comentado no artigo, a exatidão do método correspondente ao ataque ácido ($\text{HNO}_3 + \text{HBF}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$) foi maior provavelmente devido ao menor conteúdo total de sólidos dissolvidos, quando comparado ao da solução resultante da fusão com mistura metaborato/tetraborato de lítio (razão 1:7,5 m/m amostra/fundente), dissolvido em HCl 20 % v/v com diluição final de 500 vezes.³³

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente e a espectrometria de massas têm sido amplamente utilizadas na análise de materiais geológicos, devido às inúmeras vantagens analíticas. Somente recentemente, o uso foi expandido aos materiais arqueológicos, dando origem a estudos como a comparação da análise de cerâmica antiga por quatro diferentes técnicas: ICP OES, ICP-MS, XRF e NAA. Por exemplo, em um estudo os autores analisaram 35 amostras de cerâmicas de uso doméstico

(culinário) datando de 3000 anos antes de Cristo, originárias da ilha de Creta na Grécia.⁵⁴

O conhecimento da composição química de materiais arqueológicos como argilas, tijolos, terra-cota é de fundamental importância no trabalho de restauração de prédios antigos como no caso da igreja de Saint John, em Tartu na Estônia.¹⁴ Conhecendo-se as concentrações dos constituintes presentes é possível identificar a origem do material como por exemplo, se uma argila é de origem basáltica ou granítica e, assim, buscar materiais alternativos para o trabalho de restauração. Dessa forma, foi utilizado $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ para a fusão das amostras (razão 1:10 m/m, amostra/fundente). A solução resultante da dissolução do bolo fundente em HNO_3 5 % v/v, foi diluída 2500 vezes para a determinação de Na, Cu, Al, Pb, Si, Ca, Mn, Mg, Fe, Zn, Ti e K. As linhas espectrais foram selecionadas com base na mínima interferência espectral e máxima sensibilidade. O efeito do Li^+ proveniente da fusão foi estudado para as condições de trabalho: 1,0 kW de potência aplicada, 1,0 L min^{-1} de vazão de nebulização e 1,5 mm de diâmetro interno do tubo injetor. Nenhum efeito significativo foi observado, permitindo que as soluções analíticas de calibração fossem preparadas somente em meio aquoso, dispensando portanto a compatibilização de matriz.¹⁴ O estudo referente à presença de elementos facilmente ionizáveis é bastante pertinente quando se trata de determinações em plasmas acoplados indutivamente devido a modificações das características térmicas do plasma, eficiência de excitação dos analitos, entre outras. Deve-se, ainda, atentar que elementos com potenciais de ionização elevados também podem causar efeitos de matriz (quando presentes em concentrações maiores que 0,05 mol L^{-1}).⁵⁵ A presença de interferentes no plasma pode afetar os sinais analíticos devido a modificações nas características térmicas do plasma e eficiência de excitação dos analitos. Esses problemas, quando ocorrem durante uma análise de rotina, podem ser contornados adotando condições robustas de operação e ou compatibilização de matriz.

Uma adaptação da espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente como técnica rotineira para análise de elementos terras raras foi desenvolvida por Navarro et al.⁵⁶ Os autores realizaram testes com material de referência e rochas graníticas, sendo as amostras fundidas com uma mistura de metaborato e tetraborato de lítio e, posteriormente, o bolo fundente dissolvido em HCl. A solução resultante foi submetida à uma separação cromatográfica e os analitos determinados em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial. Estudos para correção de interferências foram realizados e os resultados obtidos foram concordantes com aqueles previamente encontrados a partir das técnicas de ICP-MS e NAA.⁵⁶

Observando-se os diversos trabalhos realizados com ICP OES, constata-se que essa é uma técnica multi-elementar já consagrada, que permite a determinação de elementos maiores, menores e traços em amostras complexas. Entretanto, dependendo do analito e da configuração do equipamento, sua capacidade de detecção é menor que aquela obtida usando espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry* e espectrometria de massas com plasma acoplado (ICP-MS).⁴³ Com a introdução de plasmas com configuração axial, essa limitação foi minimizada, pois o posicionamento horizontal da tocha de quartzo possibilitou um aumento na quantidade de radiação atingindo o sistema óptico, resultando em melhores limites de detecção quando comparados àqueles obtidos com o modo de visão radial. Por outro lado, essa configuração se mostrou mais susceptível às interferências matriciais. Mesmo após o desenvolvimento de interfaces que permitem a remoção da zona fria do plasma e o uso de condições robustas de operação, essa configuração não é tida como adequada quando se trata de determinação de elementos menores e traços em amostras complexas. Assim, o espectrômetro de massas com fonte de plasma tem sido preferido por muitos pesquisadores, quando o objetivo do trabalho é

determinar elementos que estão presentes em baixas concentrações em amostras de interesse geológico, cerâmicas refratárias, entre outras.^{21,23,57,58} Uma avaliação crítica sobre a aplicação da espectrometria por plasma em ciências da terra foi realizada por Jarvis & Jarvis⁵⁹, na qual os autores listaram as vantagens e desvantagens da utilização da ICP OES, DCP-AES (*direct current plasma-atomic emission spectrometry*) e ICP-MS, bem como a comparação das três técnicas com outras disponíveis como AAS, XRF e NAA. Concluíram que a ICP-MS, apesar de ser uma técnica mais cara e com baixa tolerância para elevados teores de sólidos dissolvidos, apresentava-se como a melhor alternativa para determinação de elementos traços e ultra-traços e a ICP OES adequada para elementos menores e maiores.⁵⁹ É preciso lembrar que para a época em que o artigo foi escrito (1992), um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido apresentava um custo relativamente alto de manutenção e exigia um elevado capital de investimento, assim como um espectrômetro de massas com fonte de plasma. Com o avanço da tecnologia, os instrumentos analíticos foram aperfeiçoados, porém seus preços não aumentaram proporcionalmente. Conseqüentemente, mesmo a ICP OES com configuração axial se tornou uma técnica cada vez mais atrativa.

Assim, estudos envolvendo espectrômetros de emissão óptica com plasma induzido com configurações axiais foram desenvolvidos e cada vez mais sua importância destacada para a análise rotineira de amostras complexas.^{5,8,44-45,47,60-61}

Trevizan e Nóbrega⁶² publicaram uma revisão sobre aplicações usando ICP OES com visão axial na qual discutiram trabalhos publicados no período de 1999 a 2006 com avaliação dos efeitos de matriz, otimização das condições de operação e análise de diversos tipos de amostras, incluindo a introdução de amostras complexas, tais como suspensões. Como exemplo pode ser citado o trabalho de Nickel e Broekaert³⁶ que reportaram aplicações da espectrometria atômica com plasma para análise de pós cerâmicos. Nesse

trabalho, os autores citaram métodos de decomposição e determinação de impurezas e constituintes principais em amostras de ZrO_2 , AlN , Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 , $SiBNC$, BN , B_4 e WC . Procedimentos de fusão com $K_2S_2O_7$, $LiBO_2/H_3BO_3$, $Li_2B_4O_7/Li_2CO_3$, $Na_2B_4O_7$ e NH_4HSO_4 são indicados para a digestão de pó de ZrO_2 para determinação de impurezas, bem como digestão em meio ácido com aquecimento condutivo e assistido por microondas para amostras de AlN , Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 , $SiBNC$ e BN . Os autores concluíram que diferentes abordagens podem ser usadas para análise de pós cerâmicos por ICP OES, incluindo desde métodos que requerem a digestão das amostras, como também métodos de análise direta de sólidos, incluindo ainda a nebulização de suspensões.³⁶ Nesse sentido, Silva et al.⁶³ desenvolveram um procedimento para a análise de cimento Portland pela introdução de suspensão em um plasma com configuração axial. Os resultados obtidos a partir desse método foram comparados aos obtidos pela digestão por fusão com a mistura de $Na_2CO_3 + K_2CO_3 + H_3BO_3$ que, apesar de eficaz, demanda um maior tempo de execução e a solução resultante contém um elevado teor de sólidos dissolvidos. Dessa forma, os autores concluíram que o procedimento de introdução de suspensão desenvolvido com o uso de um nebulizador com ranhura em V pode ser considerado como um procedimento semi-quantitativo que pode ser aplicado para a identificação rápida de constituintes de interesse. Destacaram ainda que o desempenho do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial foi adequado mesmo para uma amostra refratária complexa, tendo em vista os resultados obtidos para o material de referência certificado.⁶³

Wang et al.²² também desenvolveram um método para determinação de impurezas em TiN a partir da introdução de suspensão em ICP OES com configuração axial, comparando os resultados obtidos pelo método proposto com aqueles obtidos a partir da digestão da amostra por fusão. Nesse trabalho os autores otimizaram as condições para o preparo das suspensões

considerando o tamanho e a distribuição das partículas, a influência do pH, o efeito e a quantidade de dispersante na estabilidade das suspensões, a relação da intensidade de sinais e da estabilidade da suspensão, bem como as técnicas de calibração e os resultados analíticos. Constatou-se que a utilização de um padrão interno intrínseco (elemento presente na matriz da amostra) foi necessária para obtenção de resultados mais exatos quando comparados aos resultados da fusão.²² Os mesmos autores caracterizaram a estabilidade de suspensões cerâmicas para análise de AlN. Concluíram que partículas suspensas de AlN na ordem de nanômetros podem ser analisadas diretamente em ICP OES usando introdução de suspensão e calibração com soluções aquosas. Reportaram ainda que impurezas como Cu, Fe, Mg, Mn entre outros, nas mesmas suspensões foram determinados adequadamente, enquanto que Si, Y e outros mais, não o foram. O método das adições de analito não foi adequado para esse tipo de suspensão.²⁵

Conforme o recente trabalho de Trevizan e Nóbrega⁶², o número de publicações usando ICP OES com configuração axial (86 artigos no período de 1999 a 2006) pode ainda ser considerado relativamente pequeno quando comparado ao número de publicações empregando equipamentos radiais. Os autores afirmaram, também, que a tendência de pesquisa em ICP OES com configuração axial encontra-se na análise de rotina de amostras complexas e na avaliação dos efeitos de matriz, sendo que a maioria dos trabalhos envolvendo amostras complexas geralmente aborda a ocorrência de efeitos matriciais.⁶² Um exemplo interessante é o trabalho de otimização das condições de operação de um plasma axial e radial, reportado por Väisänen e Ilander,⁶⁴ para a determinação de elementos-traço em digeridos de amostras de solos, assistidos por ultrassom, contaminados com chumbo. Os elementos As, Cu, Pb, Sb e Zn foram determinados a partir de soluções analíticas de calibração multi-elementares, avaliando-se os efeitos da vazão do gás de nebulização e da potência do plasma sobre a razão da intensidade das linhas de Mg II / Mg I. O

tipo de visão, axial ou radial, também foi avaliado, bem como os comprimentos de onda e as interferências matriciais. Os métodos de digestão assistido por ultrassom e radiação microondas também foram comparados e os resultados obtidos demonstraram suas eficácias. A otimização das condições do plasma foi efetuada, considerando-se condições robustas de operação, de forma que os autores observaram que, mesmo nessas condições, especialmente em plasma com visão axial, mas também em plasma radial, as determinações de elementos-traço em material de referência certificado e amostras de solos contaminadas estão sujeitas à pronunciadas interferências causadas por Al, Ca e Fe.⁶⁴

De todos os trabalhos encontrados na literatura que envolviam a digestão de amostras complexas a partir de fusão, com determinação dos constituintes de interesse em um plasma axial, somente aquele reportado por Brenner et al.⁷⁴ discutiram com mais profundidade o comportamento do espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido frente às soluções tão complexas. Nesse estudo, os autores avaliaram o desempenho de um novo detector CCD (*charge-coupled detector*) na determinação de constituintes maiores e menores em amostras de rochas silicatadas.²⁸ Condições robustas de operação do plasma foram utilizadas para minimizar efeitos matriciais e interferências de elementos facilmente ionizáveis provenientes do agente fundente. As curvas analíticas de calibração foram preparadas em meio fundente com adição de um padrão interno (Sc). Os autores também utilizaram mais de uma linha espectral para cada elemento com objetivo de checar a validade dos dados analíticos. A linearidade também foi avaliada e não foram observados desvios, mesmo para os elementos alcalinos. O uso de calibração multivariada baseada em mais de uma linha espectral de um mesmo elemento apresentou uma melhora na exatidão das determinações. Além das características analíticas favoráveis do método utilizado, também não foi observada deposição de sais no cone de interface, no tubo central da tocha de quartzo ou no orifício do nebulizador concêntrico.²⁸

Avaliando-se todos esses trabalhos pode-se concluir que ainda há carência de estudos que avaliem sistematicamente o comportamento de soluções obtidas por fusão de amostras complexas em ICP OES com configuração axial.

OBJETIVO

3.0. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar efeitos sobre medidas de emissão em ICP OES com configuração axial para amostras inorgânicas complexas digeridas por fusão, tendo em vista a alta eficiência desse procedimento para a digestão de amostras refratárias e por outro lado, a susceptibilidade dessa configuração às interferências matriciais e efeitos causados pela alta concentração de sólidos dissolvidos.

Uma das hipóteses desta tese é que o procedimento de fusão será eficiente para os materiais estudados e que será possível a determinação precisa e exata dos elementos majoritários e minoritários usando ICP OES com configuração axial.

Supõe-se que a interface com contra-fluxo de gás introduzido frontalmente ao plasma (*end-on gas*), no caso do equipamento empregado, deverá viabilizar o trabalho com soluções obtidas por fusão de amostras complexas sem afetar significativamente o desempenho do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial.

PARTE EXPERIMENTAL

4.0 - PARTE EXPERIMENTAL

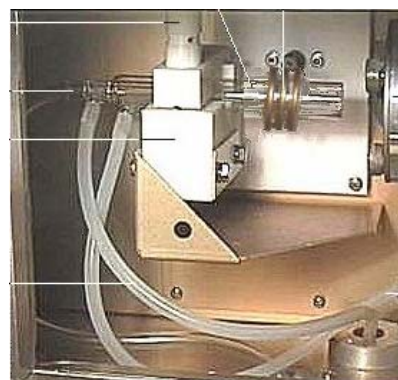
4.1 - Instrumental

4.1.1 - ICP OES

Neste trabalho foi usado um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial e detecção simultânea, modelo VISTA da marca Varian FIGURA 4.0 (a) e (b), (Mulgrave, Austrália) equipado com detector de estado sólido com arranjo CCD. O sistema óptico é purgado com argônio e o policromador echelle mantido à temperatura constante de $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$, possibilitando medidas em ampla faixa espectral, de 167 a 785 nm.



(a)



(b)

FIGURA 4.0 - (a) ICP OES Vista AX; (b) detalhe da configuração axial

As medidas foram efetuadas utilizando argônio líquido (White Martins, Sertãozinho, SP, Brasil) e sistema de nebulização com câmara Sturman-Masters e nebulizador com ranhura em V (FIGURAS 4.1 e 4.2). Além disso, a região fria do plasma foi removida do caminho óptico por um fluxo contracorrente de argônio (end-on gas) utilizado para purgar a interface plasma/espectrômetro. A velocidade de leitura do equipamento possibilita a determinação de um significativo número de elementos a partir de um volume reduzido de amostra.

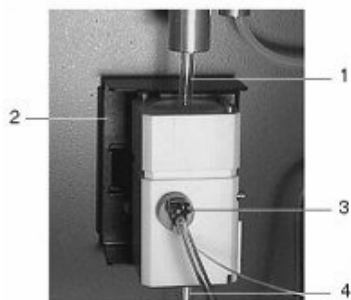


FIGURA 4.1 - Câmara de nebulização Sturman-Masters: (1) Tubulação de transporte do aerossol para a tocha; (2) suporte; (3) orifício para introdução de amostra; (4) descarte

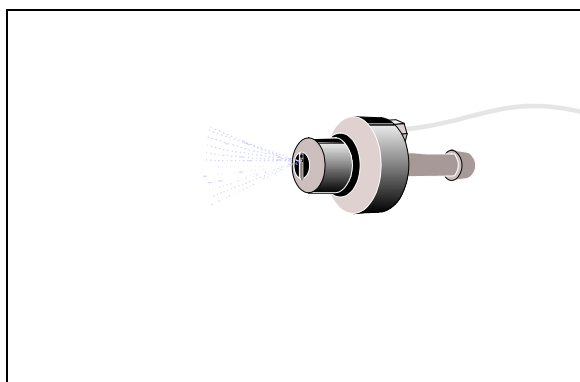


FIGURA 4.2 - Nebulizador com ranhura em V

O nebulizador com ranhura em V ou V-groove é uma alternativa ao nebulizador do tipo Babington, adequado à introdução de soluções com alto conteúdo total de sólidos dissolvidos. Para melhorar a eficiência de geração do aerossol, deve-se utilizar bomba de propulsão com velocidade de rotação adequada.⁶⁵ A câmara de nebulização Sturman-Masters é considerada uma câmara de nebulização ciclônica modificada.⁶⁶ A câmara ciclônica por sua vez, é conhecida pela sua elevada eficiência de transporte e reduzido tempo de limpeza, porém apresenta a desvantagem de permitir a passagem de partículas demasiadamente grandes. Essa desvantagem se torna crítica quando se trata da introdução de soluções com elevado conteúdo de sólidos dissolvidos, justificando, assim, a necessidade da modificação para câmara de nebulização com duplo passo Sturman-Masters utilizada neste trabalho.

Os parâmetros instrumentais foram estudados visando à execução de medidas sob condições de máxima sensibilidade e mínima interferência espectral. Os comprimentos de ondas foram escolhidos de forma a ter, sempre que possível, no mínimo uma linha iônica e uma atômica para cada elemento. As condições instrumentais utilizadas estão apresentadas na TABELA 4.0, enquanto que os elementos avaliados e suas respectivas linhas espectrais e energias de excitação na TABELA 4.1.

TABELA 4.0 - Parâmetros instrumentais para as medidas por ICP OES com visão axial

Rádio-freqüência do gerador (MHz)	40
Potência aplicada (kW)	0,7 a 1,4
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	2,25
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,7 a 0,9
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,4
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Nebulizador	Ranhura em V

TABELA 4.1. Elementos avaliados e suas respectivas linhas espectrais (I) atômicas e (II) iônicas e energias de excitação (E_{ex}) ou soma das energias (E_{sum}).

Elemento	λ / nm	E_{ex} ou E_{sum} (eV)	Elemento	λ / nm	E_{ex} ou E_{sum} (eV)
Al II	167,018	13,4	V II	309,308	11,4
Al I	237,313	5,24	V II	311,838	-
Al I	396,152	3,14	Zn II	202,548	15,5
Fe II	234,348	-	Zn II	206,200	15,4
Fe II	238,202	13,1	Zn I	213,857	5,80
Fe II	259,937	13,1	Zr II	339,200	10,7
Ti II	334,937	10,6	Zr II	343,820	10,5
Ti II	336,118	10,5	Zr II	349,619	10,4
Ti II	337,275	10,5	P I	177,433	6,99
Ca II	393,367	9,26	P I	178,422	6,95
Ca II	396,845	9,23	P I	213,618	7,22
Ca I	422,671	2,93	Si I	251,430	-
Cr II	205,558	12,8	Si I	251,610	4,95
Cr II	206,159	13,8	Si I	288,458	5,08
Cr II	267,716	12,9	S I	180,669	6,85
Cr I	357,868	3,46	S I	181,972	-
K I	404,721	-	Sr II	216,598	-
K I	766,482	1,62	Sr II	407,771	8,74
K I	769,891	1,61	Sr II	421,551	8,64
Mg II	279,550	12,1	Sr I	460,733	2,69
Mg II	280,266	12,1	Na I	568,821	-
Mg I	285,211	4,35	Na I	588,995	2,1
Mn II	257,610	12,2	NaI	589,592	2,1
Mn II	259,372	12,2	Cd II	214,440	14,8
Mn II	260,566	12,2	Cd II	226,501	14,5
Mn I	279,480	-	Cd I	228,802	5,41
Ba II	233,527	11,2	Pb II	182,143	-
Ba II	455,403	7,93	Pb I	217,000	5,71
Ba II	493,408	7,72	Pb II	220,353	14,8
V II	292,402	11,4			

4.1.2 - Balança Analítica

As balanças analíticas utilizadas nesse trabalho são da marca Metler (Switzerland), modelo AG-245. Apresentam precisão de 0,1 mg e são submetidas à calibrações anuais pela Rede Brasileira de Calibração (RBC).

4.1.3 - Forno Mufla

Utilizou-se forno tipo mufla da marca EDG operando até 1100 °C.

4.1.4 - Purificador de Água

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e desionizada pelo sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, EUA).

4.2 - Reagentes, soluções e materiais

Todas as soluções foram preparadas usando reagentes de grau analítico e água destilada e desionizada Milli-Q[®] (Millipore).

As soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Al, Fe, Ti, Cr, Mn, V, Si e S foram adquiridas da Quimlab (São Paulo, Brasil). As demais soluções estoque de Ca, Mg, Na, Li, K, Zr, Zn e Sr foram preparadas a partir de CaCO₃ (Alfa Aesar – JMC), MgO (Alfa Aesar – JMC), NaCl (Alfa Aesar – JMC), Li₂CO₃ (Alfa Aesar – JMC), K₂CO₃ (Alfa Aesar – JMC), ZrOCl₂ (Merck), ZnO (Alfa Aesar – JMC), e SrCO₃ (Merck), respectivamente. As soluções analíticas de calibração foram preparadas a partir de diluições das soluções estoque e adição dos brancos analíticos provenientes das fusões das amostras com os fundentes LiBO₂, Li₂B₄O₇, Na₂CO₃ e Na₂B₄O₇ (Merck, Darmstadt, Alemanha). Soluções ácidas diluídas de HCl e HNO₃ foram testadas como

solvente para dissolução dos fundidos, sendo que a melhor opção foi a solução de HNO_3 5 % v/v (Merck).

Foram utilizados cadinhos de Pt-Au (capacidade 50 mL) e pinça com ponta de platina para evitar contaminações. As fusões foram realizadas em forno tipo mufla EDG FC-1. Quando necessário, foram também utilizados agitadores magnéticos e barras magnéticas para auxiliar no processo de dissolução do fundido, bem como banho de areia para aquecimento das soluções das amostras.

Os cadinhos de platina devem ser lavados com detergente neutro e água corrente e deixados em banho ácido HNO_3 10% v/v durante no mínimo 2 h. Após esse período são lavados novamente com água destilada e com água desionizada. No caso de algum resíduo ficar aderido às paredes do cadinho, uma pequena porção de fundente deve ser adicionada, ao cadinho seco e levado à mufla para uma nova fusão visando retirar todo resíduo retido. O tempo de aquecimento necessário geralmente é menor que uma fusão normal. Em seguida, uma pequena quantidade de ácido diluído (p.ex. HNO_3 1:1 v/v) deve ser adicionada e descartada. O processo de lavagem com sabão neutro e banho de ácido deve ser repetido até que esteja completamente limpo. Cabe ressaltar que a fusão que gerou resíduo, deve ser descartada e repetida devido à provável perda dos analitos.

4.3 - Amostras

- Materiais de Referência Certificados – Foram utilizados os seguintes materiais de referência certificados provenientes do NIST - National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, MD, EUA) (Anexo 1):
 - Bauxita - SRM 69b bauxita – Arkansas
 - Refratário - SRM 77a
 - SiC - SRM 112 B

- Vidro multicomponente – SRM 1412

4.4 - Preparo das amostras

4.4.1 - Fusão e diluição das amostras

Foram realizadas fusões das amostras descritas acima utilizando-se diferentes fundentes: LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, mistura $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1:1 m/m), bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e bórax + Na_2CO_3 (1:1 m/m). Para tal, pesou-se cerca de 100 mg de amostra (previamente seca a 110 °C) em cadinho de platina e adicionou-se 1000 mg de fundente. As fusões foram efetuadas em triplicata, juntamente com o branco analítico. O tempo de fusão foi mantido em 1 h sob uma temperatura de 1000 °C. O bolo fundente foi dissolvido em 10 mL de HNO_3 1:1 v/v e o volume ajustado para 50 mL (diluição de 500 vezes). A partir dessa solução, procedeu-se o preparo da diluição 1000 vezes, tomando-se uma alíquota de 10 mL e ajustando-se o volume para 20 mL. Com o objetivo de determinar os elementos majoritários, uma diluição de 10.000 vezes foi preparada, tomando-se uma alíquota de 10 mL da solução diluída 1000 vezes e ajustando-se o volume para 100 mL. As duas diluições iniciais foram utilizadas para a determinação dos elementos menores (2,2 e 1,1 % m/v de sólidos dissolvidos) e para os elementos maiores foram testadas todas as três diluições (2,2; 1,1 e 0,11 % m/v total de sólidos dissolvidos). O objetivo desses testes foi avaliar a possibilidade de execução das medidas de interesse sob condições de mínimo trabalho, gasto de consumíveis (reagentes, tocha de quartzo e gás) e tempo, tendo em vista a característica multi-elementar da técnica. A FIGURA 4.3 representa um esquema da seqüência analítica adotada para o preparo das amostras estudadas.

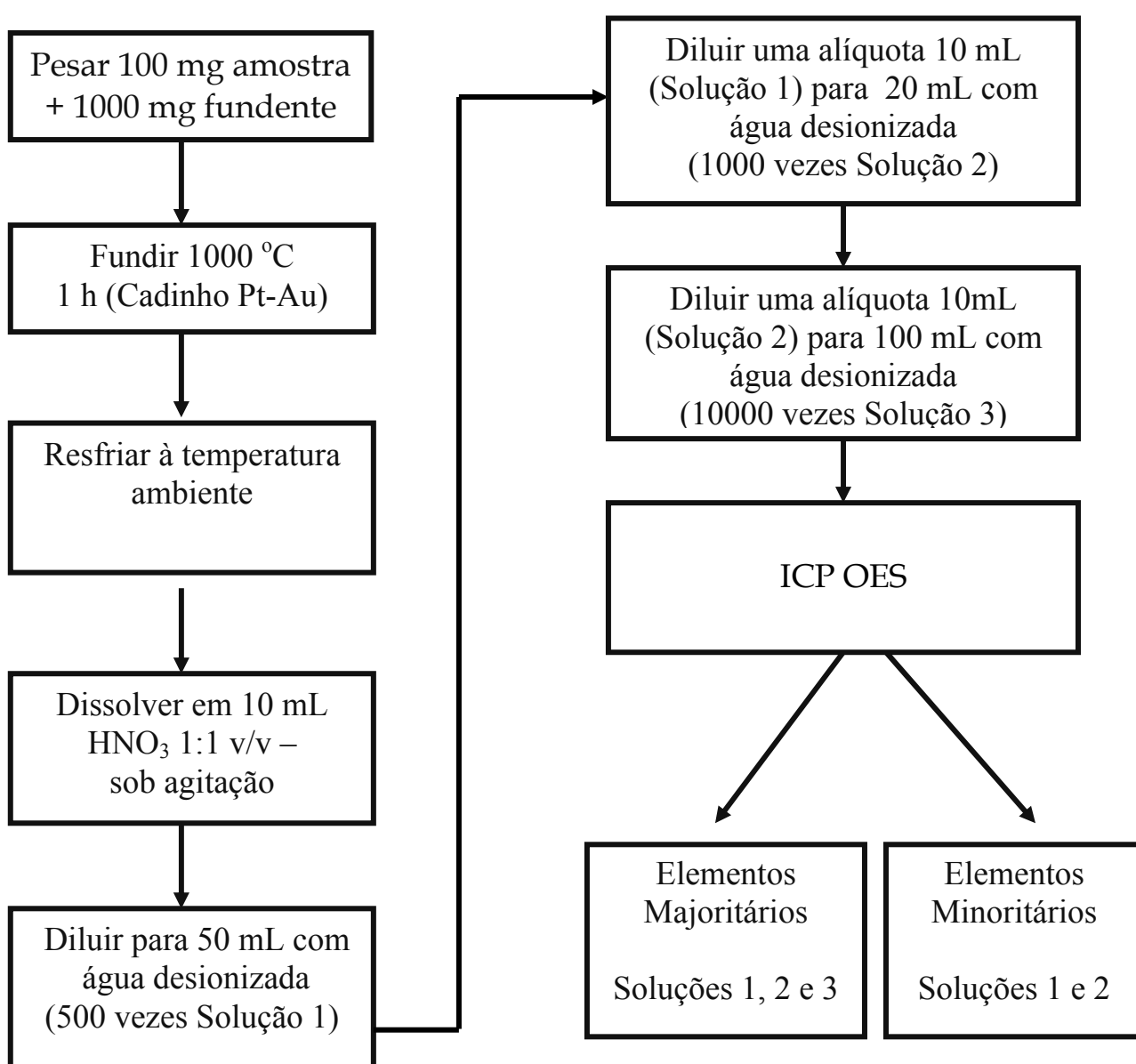


FIGURA 4.3 - Esquema da seqüência analítica adotada para o preparo das amostras

4.5 - Determinação dos analitos por ICP OES axial

4.5.1 - Soluções analíticas de calibração

As soluções analíticas de calibração foram preparadas objetivando determinar todos os elementos de interesse em uma mesma calibração e se possível para um mesmo fator de diluição. As soluções analíticas de calibração foram preparadas a partir de soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de cada elemento, em meio ácido HNO₃ 5 % v/v somente e em meio contendo os fundentes utilizados e HNO₃ 5 % v/v, sendo que para os materiais bauxita (composto basicamente de óxido de alumínio, ferro e silício, com 27,2 % m/m de perda ao fogo), refratário queimado (elevada concentração de óxido de alumínio e silício, com apenas 0,34% m/m de perda ao fogo) e carbetto de silício que é um produto sintético, preparado a partir de areia silicosa pura e coque de petróleo em elevadas temperaturas (2000 – 2300 °C), prepararam-se as seguintes soluções analíticas de calibração:

Bauxita e Refratário:

- Al: 100; 200; 300 e 400 mg L⁻¹
- Ca, Cr, K, Mg, Mn, P, S, Sr, V, Zn e Zr: 1,00; 2,00; 4,00 e 8,00 mg L⁻¹
- Fe: 10,0; 20,0; 40,0 e 80,0 mg L⁻¹
- Ti: 5,00 10,0 20,0 e 40,0 mg L⁻¹
- Si: 50,0 100, 150 e 200 mg L⁻¹

Carbeto de Silício:

- Al, Fe e Ca: 1,00; 2,00; 4,00 e 8,00 mg L⁻¹

Outro teste foi realizado para os materiais bauxita, refratário e carbetto de silício, agora com soluções analíticas de calibração preparadas para cada faixa de concentração em meio de HNO₃ 5 % v/v somente, e em meio

contendo os fundentes utilizados (0,11; 1,1 e 2,2 % m/v de sólidos dissolvidos) e HNO₃ 5 % v/v:

- Elementos maiores

Al: 5,00; 10,0; 20,0 e 40,0 mg L⁻¹

Fe e Ti: 1,00; 2,00; 4,00 e 10,0 mg L⁻¹

- Elementos menores

Ca, Cr, K, Mg, Mn, V, Zn, e Zr: 0,500; 1,00; 2,00 e 4,00 mg L⁻¹

Para a amostra de vidro, foram preparadas soluções analíticas de calibração em meio ácido, de forma a gerar curvas analíticas de calibração para todas as faixas de concentrações dos analitos:

Si: 100; 150; 200 e 250 mg L⁻¹

Al, Ca, Mg, Sr, Na, K, Li, Ba, Zn, Pb, Cd e Fe: 10,0; 20,0; 40,0 e 80,0 mg L⁻¹

Fe: 0,250; 0,500; 1,00 e 2,00 mg L⁻¹

Cabe ressaltar que para o Si foram preparadas soluções analíticas de calibração mono-elementares devido ao fato da solução estoque conter o íon Na.

4.5.2 - Cálculos

Os percentuais de recuperação, os desvios padrão e os coeficientes de variação foram calculados considerando os valores das medidas em triplicatas. Para os valores anômalos (outliers) foi aplicado o teste de Dixon⁶⁷ para um nível de confiança de 95% excluindo-se assim, resultados divergentes das demais medidas. Esse procedimento foi adotado, tendo em vista as várias etapas do processo de digestão que resulta em uma maior possibilidade de ocorrência de erros.

4.5.3 - Condições de operação do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial

4.5.3.1 - Razão MgII/MgI

As determinações foram realizadas em condições de operação do plasma denominadas:

- Condições Não Robustas (CNR):

potência aplicada de rádio-freqüência, RF = 0,7 kW / 0,9 kW

vazão do gás do nebulizador, VN = 0,7 L min⁻¹

- Condições Robustas (CR):

RF = 1,4 / 1,2 kW

VN = 0,7 L min⁻¹

A vazão do gás de nebulização foi mantida constante com o objetivo de se verificar apenas a variação das condições de excitação do plasma. A condição robusta de RF = 1,4 kW foi inicialmente utilizada em alguns experimentos, porém logo foi abandonada devido à deposição de sais no tubo central e desgaste do tubo externo da tocha de quartzo. Para uma RF de 1,2 kW e vazão de 0,7 L min⁻¹ obteve-se uma razão Mg II / Mg I, $R_{MgII/MgI} > 8$. Essa razão foi determinada a partir da razão das intensidades das linhas de Mg II

280,270 nm / Mg I 285,213 nm para cada condição de operação, em cada meio estudado, para a solução analítica de calibração contendo 4 mg L⁻¹ Mg.

4.5.3.2 - Seleção dos comprimentos de onda

Foram selecionados diferentes comprimentos de ondas para cada elemento de modo a contemplar, sempre que possível, linhas iônicas e atômicas (TABELA 4.0).

4.5.4 - Limites de detecção

Os limites de detecção foram determinados a partir de 10 medidas do branco analítico e calculados conforme o conceito de concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC). Esse termo é definido como sendo a concentração do analito que produz sinal equivalente à intensidade de emissão do fundo na linha medida. Esse procedimento, que engloba o valor do BEC no cálculo do LOD permite avaliar, principalmente em meios complexos, os efeitos causados pelas variações dos sinais de fundo em diferentes comprimentos de onda.⁶⁸ O cálculo que considera o BEC é efetuado a partir das seguintes equações⁶⁹:

$$\text{BEC} = \frac{C_{\text{SAC}}}{\text{SBR}} \quad , \quad \text{SBR} = \frac{I_{\text{SAC}} - I_{\text{branco}}}{I_{\text{branco}}} \quad , \quad \text{LOD} = \frac{3 \times \text{BEC} \times \text{RSD}}{100}$$

sendo que: C_{SAC} é a concentração da solução analítica de calibração; SBR é a razão sinal analítico/sinal de fundo; I_{SAC} e I_{branco} são as intensidades dos sinais de emissão para a solução analítica de calibração e para o branco analítico,

respectivamente. RSD é o desvio padrão relativo para 10 medidas da solução do branco analítico.

4.5.5 - Efeitos causados por elementos facilmente ionizáveis

O efeito dos elementos facilmente ionizáveis Li^+ e Na^+ , introduzidos na matriz da amostra pelos fundentes utilizados durante a etapa de digestão foi avaliado. Os elementos Mg e Zr foram selecionados para esse estudo, no qual variou-se as concentrações de Li^+ e Na^+ em soluções contendo 2,00 mg L⁻¹ de Mg e Zr que é próxima à concentração presente na solução da amostra fundida e dissolvida (diluição de 1000 vezes). O elemento magnésio foi selecionado também com o objetivo de monitorar a razão Mg II / Mg I. Foram preparadas curvas analíticas de calibração com soluções padrão contendo 0,500; 1,00; 2,00 e 4,00 mg L⁻¹ de Zr e Mg, em meio de HNO_3 0,14 mol L⁻¹. Para o elemento Na^+ foram preparadas soluções nas seguintes concentrações: 1,00; 10,0; 100; 1000; 2000 e 3000 mg L⁻¹. Para Li^+ foram preparadas soluções contendo 1,00; 10,0; 100, 1000 e 2000 mg L⁻¹. Todas as medidas por ICP OES axial foram realizadas em condições robustas e não robustas.

4.5.6 - Faixa Linear de Calibração

A linearidade do método foi avaliada preparando-se soluções analíticas de calibração multi-elementares com concentrações crescentes dos analitos selecionados em todos os meios estudados. A concentração mínima foi determinada a partir de 5 vezes o limite de detecção e a máxima estipulada com base na faixa de concentração presente na menor diluição realizada. Dessa forma, foram preparadas soluções contendo 0,00; 0,500; 1,00; 5,00; 10,0; 25,0; 50,0; 100; 250; 500 e 1000 mg L⁻¹ de cada elemento de interesse.

4.5.7 - Sensibilidade

A sensibilidade foi avaliada com base no coeficiente angular das curvas analíticas de calibração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Razão Mg II / Mg I

O uso da espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente para a determinação de elementos constituintes em materiais inorgânicos complexos é relevante considerando-se, principalmente, suas características multi-elementares e os adequados limites de detecção e quantificação. Recentemente, a utilização espectrômetros de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com visão axial tem sido crescente devido à obtenção de limites de detecção melhores quando comparados àqueles obtidos em espectrômetros de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com visão radial. Por outro lado, os efeitos causados pela presença de elementos facilmente ionizáveis (EIE's), Ca^{2+} e ácidos, são mais acentuados em plasmas axiais e podem ser minimizados pela utilização de condições robustas. Mermet³⁹ sugeriu o termo robustez para expressar coletivamente a transferência de energia, tempo de residência e resposta do plasma para mudanças nas condições de atomização - excitação e composição química da solução aspirada. A idéia é que um plasma operando sob condições robustas estaria menos susceptível à ocorrência de interferências matriciais e, dessa forma, a calibração poderia ser feita com soluções analíticas isentas dos elementos maiores que caracterizam uma dada matriz. Assim, neste trabalho a razão Mg II / Mg I foi monitorada justamente para verificação da ocorrência ou não de modificações nas condições de excitação do plasma em diferentes soluções contendo diferentes teores de sólidos totais dissolvidos. Esse procedimento também teve como objetivo estabelecer a melhor condição de operação, minimizando, assim, erros provenientes de variações nas condições do plasma tais como temperatura e densidade eletrônica. Para a obtenção da razão Mg II / Mg I foi usada uma solução contendo $4,00 \text{ mg L}^{-1}$ de Mg. Calculou-se a razão entre as intensidades obtidas para as linhas Mg II 280,266 nm e Mg I 285,211 nm e multiplicou-se por 1,8.⁴⁵

Como já descrito na literatura, altos valores para a razão Mg II / Mg I são usualmente obtidos para elevadas potências de rádio-freqüência aplicadas e baixas vazões do gás de nebulização da amostra⁴⁵. Entretanto, a utilização de condições robustas não garante que nenhuma variação ocorra durante as medidas, pois podem ocorrer mudanças no sinal do analito provenientes de mudanças na formação do aerossol e transporte para o plasma. Os resultados para as razões Mg II / Mg I obtidas nos diferentes meios e nas condições robustas (CR) e não robustas (CNR) estão reportados na TABELA 5.0.

TABELA 5.0 - Razão Mg II / Mg I em diferentes meios

Fundente	Meio Fundente 0,11 % (m/m)		Meio Fundente 1,1 % (m/m)		Meio Ácido 0,11 % (m/m)		Meio Ácido 1,1 % (m/m)		Meio Ácido 2,2 % (m/m)	
	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR
LiBO ₂	10,0± 0,3	6,0± 0,3	9,5± 0,4	5,6± 0,2	10,20± 0,08	5,82± 0,03	9,4± 0,6	5,7± 0,5	8,4± 0,2	4,6± 0,2
Li ₂ B ₄ O ₇	10,0± 0,3	5,7± 0,3	9,6± 0,5	5,7± 0,5	10,17± 0,07	5,85± 0,05	9,6± 0,2	5,8± 0,4	8,8± 0,3	4,93± 0,08
LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	10,17± 0,06	5,9± 0,3	9,4± 0,6	5,4± 0,3	10,3± 0,2	5,84± 0,04	9,1± 0,2	5,5± 0,3	8,67± 0,4	4,8± 0,2
Na ₂ B ₄ O ₇	-	-	8,9± 0,4	5,6± 0,3	-	-	9,78± 0,06	6,9± 0,2	9,2± 0,2	5,1± 0,2
Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃	-	-	8,8± 0,3	5,3± 0,4	-	-	9,4± 0,2	6,5± 0,1	8,8± 0,2	4,7± 0,1

Os valores apresentados na TABELA 5.0 evidenciam que, tal como esperado, para condições robustas a razão Mg II / Mg I é > 8 (ideal para plasmas axiais)⁴² e varia, em no máximo, 19 % dependendo do meio químico e da concentração total de sólidos dissolvidos. A diminuição da razão Mg II / Mg I sob CNR pode ser explicada por mudanças na geração do aerossol, transporte e condições de excitação do plasma. O comportamento previsto na literatura para condições não robustas também é obedecido⁴⁵, observando-se diferenças de até 28% quando se variou a concentração de sólidos totais dissolvidos, mesmo para soluções analíticas de calibração em meio ácido. Esses resultados possibilitam supor que as condições de excitação do plasma axial não foram drasticamente afetadas mesmo diante da introdução de soluções mais concentradas dos fundentes (1,1 % m/v). Uma possível razão para esse comportamento é que, para obtenção de condições robustas e não robustas, variou-se apenas a potência aplicada, de forma que a vazão de nebulização foi fixada em $0,7 \text{ L min}^{-1}$ em todos os experimentos realizados. Dessa forma, mesmo sob baixa potência aplicada, o tempo de residência das espécies no plasma foi preservado evitando assim efeitos mais acentuados sobre os resultados.

5.2 - Figuras de mérito para soluções obtidas por fusão

5.2.1 - Limites de Detecção

A obtenção de limites de detecção adequados tem sido um grande desafio para os químicos analíticos. Instrumentos como espectrômetros de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial foram desenvolvidos com o objetivo de alcançar maior sensibilidade e, se possível, melhores limites de detecção. Assim, estudos demonstraram um acréscimo de até 5 vezes nos limites de detecção obtidos com a configuração axial quando comparados ao modo de visão radial.⁶⁰

O conceito de limite de detecção (LOD) tem sido amplamente discutido e corresponde ao mínimo sinal detectável, distinto das flutuações do

sinal do fundo (background), o qual é convertido na mínima concentração a partir da curva de calibração. Entretanto, a região do LOD reflete uma estimativa de concentração e não deve ser encarada como um valor exato e preciso⁶⁸. Por isso, foi definido um limite de quantificação (LOQ) que corresponde a concentração na qual a repetibilidade, geralmente expressa como desvio padrão relativo, deverá estar abaixo de um determinado valor, em geral de 5% a 10%, sendo definida arbitrariamente como sendo 5 vezes o limite de detecção.⁶⁹

Nas TABELAS 5.1 e 5.2 estão reportados os limites de detecção obtidos para todos os elementos estudados nos respectivos meios e condições de excitação do plasma na diluição de 1000 vezes. Pode-se observar que em condições robustas, em geral, os LODs foram ligeiramente menores. No entanto, o ponto máximo de calibração também foi menor, como se pode constatar nos resultados obtidos para a linearidade a seguir. Cabe ressaltar, que para os elementos de interesse na amostra de vidro, *i.e.* Ba, Cd, Pb e Na, os limites de detecção foram determinados apenas nos meios de HNO₃ 5 % v/v e Li₂B₄O₇ que foi o único fundente estudado para esse material.

TABELA 5.1 - Limites de detecção do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial ($\mu\text{g L}^{-1}$) para todos os analitos nos diferentes meios estudados (1,1 % m/v de sólidos totais dissolvidos para o meio fundente e HNO_3 5% v/v para o meio ácido)

Elemento (λ / nm)	LiBO_2		$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$		$\text{LiBO}_2 +$ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 +$ Na_2CO_3		Meio Ácido	
	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR
Al II 167,018	5×10^3	2×10^3	2×10^3	3×10^2	3×10^3	4×10^2	2×10^3	3×10^3	1×10^3	2×10^3	1×10^2	1×10^2
Al I 237,313	5×10^2	4×10^1	5×10^1	2×10^1	3×10^2	3×10^1	1×10^2	2×10^2	1×10^2	1×10^2	1×10^2	1×10^2
Al I 396,152	5×10^2	4×10^1	5×10^1	4×10^1	3×10^2	3×10^1	2×10^2	2×10^2	1×10^2	1×10^2	9	8
Fe II 234,348	3×10^1	7	3×10^1	3×10^1	9×10^1	1×10^1	6×10^1	5×10^1	1×10^2	2×10^1	7	1×10^1
Fe II 238,202	3×10^1	7	3×10^1	3×10^1	9×10^1	1×10^1	6×10^1	5×10^1	1×10^1	2×10^1	1	1×10^1
Fe II 259,937	3×10^1	7	9	2×10^1	8×10^1	1×10^1	6×10^1	5×10^1	4×10^2	2×10^1	4×10^1	1×10^1
Ti II 334,937	8	1	3	1	5	0,7	3×10^1	3	1	2	1	5
Ti II 336,118	8	9	3	1	5	0,7	3×10^1	3	1	2	1	5
Ti II 337,275	7	1	3	1	5	0,6	2×10^1	3	1	2	1	4
Ca II 393,367	2	3×10^1	1×10^1	6	2	3	1	3	4×10^1	1×10^1	9	7
Ca II 336,118	1	3	1×10^1	6	2	3	2	3	4×10^1	9	8	6
Ca I 422,670	2	2	4	10	4	4	3	3	1×10^1	1×10^1	1×10^1	6
K I 404,721	-	-	-	-	-	-	-	-	2×10^3	-	2×10^3	2×10^3
K I 766,482	3	3	2	7	3	3	4	5	1×10^1	1×10^1	1×10^1	8
K I 769,891	-	-	-	-	-	-	4	1×10^1	1×10^1	9	1×10^1	1×10^1
Mg II 279,550	2×10^1	7	0,8	0,7	2	6	2	2	9	2	7	4
Mg II 280,266	7	5	0,4	0,1	4	6	2	1	6	2	6	4
Mg I 285,211	4	8	0,8	1	4	6	1	1	5	2	7	3
Mn II 257,610	0,4	0,2	0,4	0,2	1	0,3	2	0,7	1×10^1	0,3	6	0,2
Mn II 259,372	0,5	0,4	1	0,6	1	0,4	1	0,8	1×10^1	1	6	0,4
Mn II 260,566	0,9	0,4	1	0,7	2	0,8	2	0,8	1×10^1	0,6	1×10^1	1×10^1

TABELA 5.1 - Continuação

Elemento (λ / nm)	LiBO ₂		Li ₂ B ₄ O ₇		LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇		Na ₂ B ₄ O ₇		Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃		Meio Ácido	
	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR
V II 292,402	3	1	2	1	2	1	4x10 ¹	1	2	1	2	1
V II 309,308	4	1	3	2	4	2	8x10 ¹	2	5	3	1	3
V II 311,838	2	1	3	1	2	1	2x10 ¹	1	0,7	1	5	1
Zn II 202,548	2x10 ¹	3	8	4	2x10 ¹	3	1x10 ²	3	1x10 ¹	2	6	6
Zn II 206,200	1x10 ¹	2x10 ¹	1x10 ¹	2x10 ¹	6x10 ¹	6	7x10 ²	1x10 ¹	5x10 ¹	2x10 ¹	2x10 ¹	9
Zn I 213,857	7	6	7	3x10 ¹	1x10 ¹	1	1x10 ²	3	2	5	2	3
Zr II 339,200	3x10 ¹	3	8	5	5x10 ¹	5	5x10 ¹	1x10 ¹	3	3	3	4
Zr II 343,820	3x10 ¹	5	8	6	6x10 ¹	4	5x10 ¹	1x10 ¹	4	4	4	1x10 ¹
Zr II 349,619	3x10 ¹	6	8	7	6x10 ¹	5	5x10 ¹	1x10 ¹	4	4	4	1x10 ¹
Si I 241,430	4x10 ²	6x10 ²	5x10 ¹	3x10 ²	2x10 ²	3x10 ²	9x10 ¹	2x10 ²	2x10 ²	2x10 ²	1x10 ²	5x10 ¹
Si I 251,610	4x10 ²	6x10 ²	6x10 ²	3x10 ²	3x10 ²	3x10 ²	8x10 ¹	2x10 ²	2x10 ²	2x10 ²	6x10 ¹	2x10 ¹
Si I 288,458	4x10 ²	6x10 ²	3x10 ²	2x10 ²	3x10 ²	3x10 ²	7x10 ¹	2x10 ²	2x10 ²	2x10 ²	4x10 ¹	2x10 ¹
S I 180,669	5x10 ²	9x10 ¹	2x10 ²	7x10 ¹	4x10 ²	6x10 ¹	2x10 ²	2x10 ²	5x10 ²	2x10 ²	5x10 ²	2x10 ²
S I 181,972	8x10 ²	5x10 ²	4x10 ²	2x10 ²	2x10 ²	4x10 ²	3x10 ²	2x10 ²	2x10 ²	3x10 ²	2x10 ²	3x10 ²
Cr II 205,558	5	1x10 ¹	5	2	3x10 ¹	4	3x10 ¹	1x10 ¹	3x10 ¹	1x10 ¹	2x10 ¹	1x10 ¹
Cr II 206,159	2x10 ¹	3x10 ¹	1x10 ¹	8	3x10 ¹	5	6x10 ¹	1x10 ¹	2x10 ¹	1x10 ¹	6	2
Cr I 267,716	1	0,7	2	2	2	2	5	3	2x10 ¹	3	7	3
Sr II 216,598	2x10 ¹	9	2x10 ²	1x10 ¹	2x10 ¹	1x10 ¹	2x10 ²	9	4x10 ¹	3	9	7x10 ⁻²
Sr II 407,771	0,2	9x10 ⁻²	0,1	8x10 ⁻²	0,2	6x10 ⁻²	3	0,2	0,4	0,7	0,5	0,1
Sr II 421,551	0,4	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	3	0,2	0,4	0,7	0,4	1
P I 177,433	2x10 ²	2x10 ²	2x10 ²	2x10 ²	3x10 ²	2x10 ²	8x10 ¹	9x10 ¹	2x10 ²	6x10 ¹	9x10 ¹	7x10 ¹
P I 178,422	5x10 ²	7x10 ²	4x10 ²	6x10 ²	1x10 ³	1x10 ³	8x10 ²	6x10 ²	8x10 ²	6x10 ²	3x10 ²	3x10 ²
P I 213,618	3x10 ²	9x10 ¹	3x10 ²	1x10 ²	4x10 ²	1x10 ²	2x10 ²	8x10 ¹	6x10 ¹	7x10 ¹	4x10 ¹	3x10 ¹

CNR= condição não robustas CR= condição robusta

TABELA 5.2 - Limites de detecção do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial ($\mu\text{g L}^{-1}$) para os analitos que ocorrem apenas na amostra de vidro (1,1 % m/v de sólidos totais dissolvidos para o meio fundente e HNO_3 5% v/v para o meio ácido)

Elemento (λ / nm)	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$		Meio Ácido	
	CNR	CR	CNR	CR
Cd II 214,440	5×10^1	1×10^2	6	3
Cd II 226,501	5×10^1	9×10^1	5	3
Cd I 228,802	5×10^1	1×10^2	1×10^1	2×10^1
Pb II 182,143	4×10^2	1×10^2	1×10^2	2×10^2
Pb I 217,000	2×10^2	1×10^2	7×10^1	8×10^1
Pb II 220,353	8×10^1	1×10^2	3×10^1	1×10^1
Na I 568,821	4×10^2	1×10^3	-	6×10^2
Na I 588,995	6×10^1	1×10^2	3×10^2	3×10^1
Na I 589,592	4×10^1	1×10^2	2×10^2	1×10^1
Ba II 233,527	5×10^1	1×10^2	7	3
Ba II 455,403	9×10^1	2×10^2	7	2
Ba II 493,408	7×10^1	2×10^2	9	8

5.2.2 - Linearidade

Outro parâmetro investigado foi a faixa linear de calibração. A linearidade refere-se à capacidade de um método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, enquadrados em faixa analítica especificada. Esse parâmetro pode ser demonstrado pelo coeficiente de correlação linear da curva de calibração analítica, que deve ser estatisticamente próximo ou igual a 1,0000.

Existem resultados conflitantes na literatura, no que diz respeito à faixa linear de calibração quando espectrômetros de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com visão axial e radial são comparados. Pelo fato do caminho óptico (10 – 30 mm) do canal central, ser maior que o diâmetro (4 - 6 mm), concluiu-se que efeitos de auto-absorção deverão ser mais significativos quando a visão axial é usada. Esse aspecto também seria agravado pela região fria na ponta do plasma. Assim, para examinar esses efeitos, Chausseau et al.⁷⁰ efetuaram um estudo no qual utilizaram um ICP com visão axial e radial e linhas

espectrais iônicas e atômicas de ressonância e não-ressonância. Os autores concluíram que o suposto pior desempenho de plasmas com visão axial considerando-se os efeitos de auto-absorção não é justificável. Os estudos demonstraram ainda que o uso de operações robustas de operação possibilitou que o sistema axial fornecesse melhores limites de detecção, efeitos de matriz semelhantes aos sistemas radiais e faixa linear de calibração mais ampla.⁷⁰

Dessa forma, a faixa linear de calibração foi avaliada para alguns analitos nas condições estudadas, sendo os resultados obtidos apresentados na TABELA 5.3. Para esse estudo foram selecionados elementos com linhas atômica e iônica e diferentes energias de excitação. Os limites de detecção foram calculados utilizando-se as equações apresentadas na sessão 4.5.4. Em seguida foi calculado o limite de quantificação (LOQ) que é arbitrariamente definido como sendo 5 vezes o limite de detecção⁶⁹, como já citado anteriormente. As faixas lineares de calibração foram definidas considerando-se os pontos experimentais maiores que o LOQ, como os pontos mínimos das curvas e os pontos máximos aqueles até o qual os coeficientes de correlação lineares ainda permaneciam maiores que 0,9980.⁷¹

A TABELA 5.3. contém resultados para alguns elementos selecionados. Analisando essa TABELA, pode-se verificar que a linearidade não sofreu alterações significativas quando variou-se o meio das soluções analíticas de calibração, sugerindo que o plasma suportou bem a introdução de soluções contendo altos teores de sólidos dissolvidos. No entanto, observou-se uma ligeira diminuição na faixa linear de calibração quando condições robustas foram utilizadas, provavelmente devido aos efeitos de auto-absorção observados por Chausseau⁷⁰ e colaboradores em sistemas axiais sob as mesmas condições experimentais. Para a realização desse experimento utilizaram-se soluções analíticas de calibração multi-elementares, em uma faixa de concentração que compreendia as concentrações dos analitos presentes nas amostras nas diversas diluições realizadas.

TABELA 5.3 - Avaliação da linearidade em diferentes meios e condições de operação com curvas analíticas de calibração multi-elementares. Concentrações expressas em mg L⁻¹.

Elemento (λ / nm)	Meio Ácido		LiBO ₂ 1,1% m/v		LiBO ₂ 2,2 % m/v	
	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR
K I 404,721	10 -1000	10 - 1000	-	5 - 1000	5 - 1000	5 - 1000
K I 766,482	0,5 - 250	0,5 - 250	0,5 - 50	0,5 - 25	0,5 - 25	0,5 - 25
K I 769,887	0,5 - 250	0,5 - 250	5 - 50	5 - 50	5 - 100	5 - 100
Mg II 279,553	0,5 - 10	0,5 - 10	0,5 - 25	0,5 - 10	0,5 - 25	0,5 - 25
Mg II 280, 66	0,5 - 25	0,5 - 50	0,5 - 50	0,5 - 25	0,5 - 50	0,5 - 25
Mg I 285,211	0,5 - 50	0,5 - 50	0,5 - 50	0,5 - 50	0,5 - 50	0,5 - 25
Cr II 205,558	0,5 - 500	0,5 - 50	0,5 - 100	0,5 - 100	0,5 - 250	0,5 - 50
Cr II 206,159	0,5 - 500	0,5-500	0,5 - 250	0,5 - 100	0,5 - 250	0,5 - 250
Cr II 267,716	0,5 - 250	0,5 - 100	0,5 - 250	0,5 - 250	0,5 - 250	0,5 - 250
Zn II 202,548	0,5 - 50	0,5 - 50	0,5 - 50	0,5 - 50	0,5 - 25	0,5 - 25
Zn II 206,200	0,5 - 50	0,5 - 250	0,5 - 50	0,5 - 50	0,5 - 50	0,5 - 25
Zn II 213,857	0,5 - 25	0,5 - 25	0,5 - 25	0,5 - 25	0,5 - 25	0,5 - 25
Na I 568,821	0,5 - 250	1 - 500	0,5 - 1000	1 - 1000	0,5 - 1000	0,5 - 1000
Na I 588,995	1 - 50	0,5 - 100	0,5 - 25	0,5 - 25	0,5 - 25	0,5 - 25
Na I 589,592	1 - 100	0,5 - 100	0,5 - 50	0,5 - 50	0,5 - 25	0,5 - 25

R² > 0,9980 para todos os elementos

Outro aspecto já discutido anteriormente é que para a obtenção de condições robustas e não robustas, alterou-se apenas a potência de rádio-freqüência aplicada, de forma que o tempo de residência das espécies no plasma não foi alterado, possibilitando uma maior estabilidade nos processos de excitação dos analitos. Conseqüentemente, houve uma diminuição dos efeitos da matriz da amostra devido aos fundentes utilizados durante o processo de digestão.

Outro aspecto que afeta a faixa dinâmica linear está relacionado com a intensidade de emissão da linha e a conseqüente possibilidade de saturação do detector.

5.2.3 - Sensibilidade

A sensibilidade reflete a capacidade em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas. A sensibilidade é estabelecida pelo coeficiente angular da curva analítica de calibração. Cabe ressaltar ainda que a sensibilidade está relacionada com o limite de detecção, porém esses conceitos não são equivalentes.

A otimização da sensibilidade ou do limite de detecção implica em aumento no sinal líquido correspondente à concentração do analito e no valor do SBR, que é crucial para o ICP OES. Na utilização de um ICP com visão radial, o sinal líquido e o SBR são altamente dependentes da potência de rádio-freqüência, da vazão do gás de nebulização e da altura de observação. A combinação desses parâmetros estabelece a quantidade de energia transferida do plasma para as espécies químicas, bem como o tempo de residência. Já para um plasma com visão axial, o número de parâmetros a serem otimizados é reduzido para dois, pois a altura de observação não é um parâmetro que tem influência nos sinais de emissão e SBR. A potência de rádio-freqüência aplicada tem então, influência direta sobre as intensidades do sinal líquido e sobre os valores de SBR. Assim, para muitas linhas de emissão, o aumento na potência do plasma causa não somente um aumento na intensidade de emissão do analito, como também nos valores de sinal de fundo. Porém, o efeito da vazão do gás de nebulização é mais complexo. Aumentos nas quantidades de analito e solvente, introduzidos no plasma, causam uma diminuição do tempo de residência e, conseqüentemente, uma diminuição na quantidade de energia transferida do plasma para as espécies presentes. Portanto, a otimização desses dois parâmetros estabelece um compromisso entre a quantidade de aerossol introduzido no plasma e o tempo de residência das espécies no plasma, que é a chave para se obter a sensibilidade ideal para uma determinada aplicação.

Assim, neste trabalho, a sensibilidade do ICP foi avaliada frente a introdução de soluções com elevados conteúdos de sólidos totais dissolvidos. Observou-se maior sensibilidade em condições robustas de operação para a maioria dos elementos determinados, tanto para soluções analíticas de calibração em meio ácido quanto em meio fundente, demonstrando que os efeitos matriciais foram minimizados devido às condições de excitação do plasma otimizado (TABELA 5.4).

TABELA 5.4 – Sensibilidade (Intensidade/mg L⁻¹) em diferentes meios (1,1 % m/v total de sólidos dissolvidos) e condições de operação

Elemento (λ / nm)	LiBO ₂		Li ₂ B ₄ O ₇		LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇		Na ₂ B ₄ O ₇		Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃		Meio Ácido	
	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR
Al II 167,018	19	33	18	41	20	38	20	30	21	35	25	37
Al I 237,313	8,7x10 ¹	1,6x10 ³	8,9x10 ¹	1,3x10 ³	8,9x10 ¹	1,5x10 ³	8,9x10 ¹	1,6x10 ³	8,5x10 ¹	1,6x10 ³	1,4x10 ³	1,6x10 ³
Al I 396,152	1,8x10 ⁴	2,5x10 ⁴	1,9x10 ⁴	2,2x10 ⁴	1,8x10 ⁴	2,5x10 ⁴	1,8x10 ⁴	2,7x10 ⁴	1,8x10 ⁴	2,6x10 ⁴	2,3x10 ⁴	2,7x10 ⁴
Fe II 234,348	3,0x10 ³	8,2x10 ³	3,4x10 ³	7,6x10 ³	3,3x10 ³	8,5x10 ³	3,3x10 ³	9,4x10 ³	3,2x10 ³	8,6x10 ³	5,8x10 ³	1,1x10 ⁴
Fe II 238,202	1,1x10 ⁴	3,1x10 ⁴	1,3x10 ⁴	2,9x10 ⁴	1,2x10 ⁴	3,3x10 ⁴	1,2x10 ⁴	3,6x10 ⁴	1,2x10 ⁴	3,3x10 ⁴	2,1x10 ⁴	4,1x10 ⁴
Fe II 259,937	6,6x10 ³	1,6x10 ⁴	7,4x10 ³	1,5x10 ⁴	7,5x10 ³	1,7x10 ⁴	7,1x10 ³	1,9x10 ⁴	6,9x10 ³	1,7x10 ⁴	1,2x10 ⁴	2,1x10 ⁴
Ti II 334,937	1,1x10 ⁵	2,2x10 ⁵	1,1x10 ⁵	1,9x10 ⁵	1,1x10 ⁵	2,2x10 ⁵	1,1x10 ⁵	2,3x10 ⁵	1,1x10 ⁵	2,2x10 ⁵	1,7x10 ⁵	2,4x10 ⁵
Ti II 336,118	7,2x10 ⁴	2,7x10 ⁵	7,4x10 ⁴	1,3x10 ⁵	7,4x10 ⁴	1,4x10 ⁵	7,5x10 ⁴	1,5x10 ⁵	6,9x10 ⁴	1,4x10 ⁵	1,2x10 ⁵	1,6x10 ⁵
Ti II 337,275	3,4x10 ⁴	7,0x10 ⁴	3,5x10 ⁴	6,1x10 ⁴	3,5x10 ⁴	6,8x10 ⁴	3,5x10 ⁴	7,4x10 ⁴	3,3x10 ⁴	7,0x10 ⁴	5,4x10 ⁴	7,5x10 ⁴
Ca II 393,67	8,2x10 ⁵	1,4x10 ⁶	8,6x10 ⁵	1,3x10 ⁶	8,3x10 ⁵	1,4x10 ⁶	8,1x10 ⁵	1,6x10 ⁶	7,8x10 ⁵	1,4x10 ⁶	1,1x10 ⁶	1,4x10 ⁶
Ca II 336,118	1,5x10 ⁶	2,6x10 ⁶	1,6x10 ⁶	2,3x10 ⁶	1,5x10 ⁶	2,6x10 ⁶	1,5x10 ⁶	2,7x10 ⁶	1,4x10 ⁶	2,6x10 ⁶	2,2x10 ⁶	2,7x10 ⁶
Ca I 422,670	9,3x10 ⁴	9,7x10 ⁴	9,6x10 ⁴	8,1x10 ⁴	9,2x10 ⁴	9,2x10 ⁴	9,0x10 ⁴	9,5x10 ⁴	8,7x10 ⁴	9,1x10 ⁴	8,0x10 ⁴	8,4x10 ⁴
K I 766,482	1,1x10 ⁵	1,1x10 ⁵	1,0x10 ⁵	8,2x10 ⁴	1,1x10 ⁵	9,9x10 ⁴	1,1x10 ⁵	1,0x10 ⁵	1,1x10 ⁵	1,1x10 ⁵	8,2x10 ⁴	8,8x10 ⁴
K I 769,891	1,1x10 ⁵	-	-	-	-	-	8,0x10 ⁴	7,9x10 ⁴	8,2x10 ⁴	8,4x10 ⁴	6,5x10 ⁴	6,9x10 ⁴
Mg II 279,553	2,4x10 ⁵	6,6x10 ⁵	-	-	2,5x10 ⁵	-	2,7x10 ⁵	7,3x10 ⁵	2,7x10 ⁵	7,1x10 ⁵	4,3x10 ⁵	7,4x10 ⁵
Mg II 280,266	5,6x10 ⁴	1,5x10 ⁵	6,0x10 ⁴	1,3x10 ⁵	5,7x10 ⁴	1,4x10 ⁵	6,3x10 ⁴	1,7x10 ⁵	6,1x10 ⁴	1,6x10 ⁵	9,8x10 ⁴	1,7x10 ⁵
Mg I 285,211	1,8x10 ⁴	3,1x10 ⁴	1,9x10 ⁴	2,6x10 ⁴	1,8x10 ⁴	2,9x10 ⁴	2,0x10 ⁴	3,5x10 ⁴	2,0x10 ⁴	3,4x10 ⁴	2,6x10 ⁴	3,3x10 ⁴
Mn II 257,610	8,1x10 ⁴	2,1x10 ⁵	8,3x10 ⁴	1,8x10 ⁵	8,4x10 ⁴	2,0x10 ⁵	7,7x10 ⁴	2,1x10 ⁵	7,8x10 ⁴	2,0x10 ⁵	1,4x10 ⁵	2,2x10 ⁵
Mn II 259,372	4,5x10 ⁴	1,1x10 ⁵	4,6x10 ⁴	9,4x10 ⁴	4,5x10 ⁴	1,0x10 ⁴	4,2x10 ⁴	1,1x10 ⁵	4,1x10 ⁴	1,0x10 ⁵	7,0x10 ⁴	1,2x10 ⁵
Mn II 260,566	1,6x10 ⁴	4,2x10 ⁴	1,7x10 ⁴	3,5x10 ⁴	1,6x10 ⁴	3,9x10 ⁴	1,6x10 ⁴	4,1x10 ⁴	1,5x10 ⁴	3,8x10 ⁴	8,8x10 ³	1,0x10 ⁴

TABELA 5.4 - Continuação

Elemento (λ / nm)	LiBO ₂		Li ₂ B ₄ O ₇		LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇		Na ₂ B ₄ O ₇		Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃		Meio Ácido	
	$(\mu\text{g.L}^{-1})$		$(\mu\text{g.L}^{-1})$		$(\mu\text{g.L}^{-1})$		$(\mu\text{g.L}^{-1})$		$(\mu\text{g.L}^{-1})$		$(\mu\text{g.L}^{-1})$	
	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR
V II 292,402	1,1x10 ⁴	2,7x10 ²	1,2x10 ⁴	2,3x10 ⁴	1,1x10 ⁴	2,5x10 ⁴	1,2x10 ⁴	2,9x10 ⁴	1,1x10 ⁴	2,7x10 ⁴	1,9x10 ⁴	2,9x10 ⁴
V II 309,308	7,4x10 ³	2,1x10 ⁴	8,1x10 ³	1,9x10 ⁴	-	2,0x10 ⁴	-	1,8x10 ⁴	7,6x10 ⁴	2,2x10 ⁴	2,3x10 ⁴	2,4x10 ⁴
V II 311,838	1,7x10 ⁴	3,8x10 ⁴	1,8x10 ⁴	3,4x10 ⁴	1,7x10 ⁴	3,6x10 ⁴	1,8x10 ⁴	4,12x10 ⁴	1,7x10 ⁴	3,9x10 ⁴	2,8x10 ⁴	4,2x10 ⁴
Zn II 202,548	4,9x10 ³	2,2x10 ⁴	5,1x10 ³	1,8x10 ⁴	5,1x10 ³	2,1x10 ⁴	5,6x10 ³	2,5x10 ⁴	5,6x10 ³	2,4x10 ⁴	8,6x10 ³	2,6x10 ⁴
Zn II 206,200	1,3x10 ³	5,2x10 ³	1,3x10 ³	4,3x10 ³	1,3x10 ³	4,9x10 ³	1,4x10 ³	6,0x10 ³	1,4x10 ³	5,6x10 ³	2,0x10 ³	6,4x10 ³
Zn I 213,857	9,2x10 ³	2,4x10 ⁴	9,4x10 ³	2,1x10 ⁴	9,4x10 ³	2,4x10 ⁴	1,0x10 ⁴	2,8x10 ⁴	1,0x10 ⁴	2,7x10 ⁴	1,6x10 ⁴	2,8x10 ⁴
Zr II 339,200	1,8x10 ⁴	3,6x10 ⁴	2,9x10 ⁴	4,9x10 ⁴	1,4x10 ⁴	2,7x10 ⁴	2,9x10 ⁴	5,8x10 ⁴	2,8x10 ⁴	5,6x10 ⁴	4,5x10 ⁴	6,2x10 ⁴
Zr II 343,820	3,8x10 ⁴	7,4x10 ⁴	5,9x10 ⁴	1,0x10 ⁵	2,9x10 ⁴	5,5x10 ⁴	6,0x10 ⁴	1,2x10 ⁵	5,8x10 ⁴	1,1x10 ⁵	9,4x10 ⁴	1,2x10 ⁵
Zr II 349,619	3,6x10 ⁴	6,9x10 ⁴	5,7x10 ⁴	9,8x10 ⁴	2,8x10 ⁴	5,3x10 ⁴	5,8x10 ⁴	1,1x10 ⁵	5,6x10 ⁴	1,1x10 ⁵	9,1x10 ⁴	1,2x10 ⁵
Si I 241,430	2,4x10 ²	5,4x10 ²	2,5x10 ²	4,6x10 ²	2,5x10 ²	5,3x10 ²	2,7x10 ²	6,0x10 ²	2,5x10 ²	5,6x10 ²	8,1x10 ²	1,1x10 ³
Si I 251,610	6,4x10 ²	1,5x10 ³	6,6x10 ²	1,2x10 ³	6,7x10 ²	1,4x10 ³	6,9x10 ²	1,6x10 ³	6,7x10 ²	1,5x10 ³	2,1x10 ³	3,0x10 ³
Si I 288,458	1,8x10 ³	3,8x10 ³	1,8x10 ³	3,2x10 ³	1,9x10 ³	3,1x10 ⁴	1,9x10 ³	4,2x10 ³	1,8x10 ³	3,9x10 ³	5,7x10 ³	8,3x10 ³
S I 180,669	10x10 ¹	2,6x10 ²	10x10 ¹	2,1x10 ²	10x10 ¹	2,4x10 ²	10x10 ¹	2,7x10 ²	10x10 ¹	2,6x10 ²	1,6x10 ²	2,9x10 ²
S I 181,972	10x10 ¹	2,9x10 ²	10x10 ¹	2,1x10 ²	10x10 ¹	2,6x10 ²	1,1x10 ²	3,0x10 ²	10x10 ¹	3,0x10 ²	1,7x10 ²	3,2x10 ²
Cr II 205,558	2,6x10 ³	7,2x10 ³	2,7x10 ³	6,1x10 ³	2,7x10 ³	6,8x10 ³	2,6x10 ³	7,4x10 ³	2,5x10 ³	6,9x10 ³	4,1x10 ³	7,7x10 ³
Cr II 206,159	1,3x10 ³	3,6x10 ³	1,4x10 ³	3,0x10 ³	1,3x10 ³	3,4x10 ³	1,4x10 ³	3,7x10 ³	1,2x10 ³	3,4x10 ³	3,0x10 ⁴	5,3x10 ⁴
Cr I 267,716	1,8x10 ⁴	5,0x10 ⁴	1,9x10 ⁴	4,2x10 ⁴	1,8x10 ⁴	4,7x10 ⁴	1,8x10 ⁴	5,1x10 ⁴	1,7x10 ⁴	4,7x10 ⁴	2,7x10 ⁴	2,6x10 ⁴
Sr 216,598	2,9x10 ³	8,9x10 ³	3,0x10 ³	8,0x10 ³	2,9x10 ³	8,9x10 ³	2,9x10 ³	9,8x10 ³	2,9x10 ³	9,4x10 ³	3,6x10 ⁶	4,3x10 ⁶
Sr II 407,771	2,4x10 ⁶	4,2x10 ⁶	2,5x10 ⁶	3,7x10 ⁶	2,4x10 ⁶	4,0x10 ⁶	2,4x10 ⁶	4,2x10 ⁶	2,3x10 ⁶	4,1x10 ⁶	1,4x10 ⁶	1,6x10 ⁶
Sr II 421,551	9,4x10 ⁵	1,7x10 ⁶	9,9x10 ⁵	1,4x10 ⁶	9,6x10 ⁵	1,6x10 ⁶	9,4x10 ⁵	1,6x10 ⁶	9,1x10 ⁵	1,5x10 ⁶	1,1x10 ⁵	1,1x10 ⁴
P I 177,433	9,0x10 ¹	2,2x10 ²	10x10 ¹	2,1x10 ²	8,4x10 ¹	1,9x10 ²	1,4x10 ²	2,9x10 ²	1,2x10 ²	1,7x10 ²	1,7x10 ²	3,2x10 ²
P I 178,422	4,0x10 ¹	10x10 ¹	4,3x10 ¹	10x10 ¹	3,5x10 ¹	8,6x10 ¹	5,6x10 ¹	1,4x10 ²	5,5x10 ¹	5,8x10 ⁸	8,3x10 ²	1,5x10 ²
P I 213,618	2,7x10 ²	80x10 ²	3,1x10 ²	6,9x10 ²	2,5x10 ²	6,6x10 ²	3,9x10 ²	3,9x10 ²	3,9x10 ²	1,1x10 ³	575	1,2x10 ³

* Os coeficientes angulares foram calculados a partir das curvas analíticas dos sinais de intensidade de emissão em função da concentração de cada analito (L mg^{-1}).

5.3 - Efeitos causados por elementos facilmente ionizáveis

Sabe-se que a composição da matriz da amostra afeta fortemente os resultados analíticos obtidos por ICP OES. Um dos casos mais comuns é aquele no qual existe um elemento em elevada concentração na solução da amostra. Elementos com baixo potencial de ionização, também chamados de elementos facilmente ionizáveis, são freqüentemente encontrados entre os diferentes constituintes da matriz da amostra. Entretanto, não são somente os elementos com baixo potencial de ionização que afetam os sinais analíticos. Elementos com elevados potenciais de ionização também têm apresentado efeitos similares.⁷² No entanto, para que esses afetem significativamente os sinais analíticos, devem estar presentes em concentrações maiores que $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Consultando-se a literatura, constata-se que interferências em ICP OES, relacionadas com a presença de elementos facilmente ionizáveis, são um problema analítico bastante complexo, justamente devido à inconsistência de dados. Alguns pesquisadores obtiveram acréscimo nos sinais de intensidade de emissão, outros, depressão e alguns não observaram nenhum efeito no que diz respeito à presença da matriz da amostra.⁷²

Outros estudos, visando avaliar o efeito de Na e Ca em plasmas com visão radial e axial, concluíram que a interferência desses concomitantes foi mais pronunciada para a visão axial que para a radial. Entretanto, Dubuisson et al.⁷³ observaram que, sob condições robustas do plasma, os efeitos matriciais produzidos pelo Na foram similares para ambos os modos de observação.

Por outro lado, o potencial de ionização do elemento interferente tem sido considerado uma variável crítica nos efeitos matriciais. Quanto maior o potencial de ionização, menor a interferência causada. Organizando em ordem crescente os elementos potencialmente interferentes são: Cs < K < Na < Li. Os respectivos potenciais de ionização são: 3,89; 4,18; 5,14 e 5,39 eV. No entanto, quando compararam-se os efeitos matriciais causados pela presença de Na e Ca

na solução da amostra, Ca causou um maior efeito matricial, sendo considerado um dos elementos capaz de produzir as mais sérias interferências em ICP OES.⁷¹ Isso, provavelmente, deve-se à quantidade de energia necessária para dissociação das espécies geradas durante o processo de atomização-ionização-excitação, causando uma diminuição da energia, afetando diretamente os processos de excitação das espécies no plasma.

Neste trabalho efetuou-se um estudo para verificar o efeito dos EIE's, Na⁺ e Li⁺, provenientes da digestão da amostra, sobre as linhas de emissão de Mg e Zr. A escolha dos analitos baseou-se nos resultados obtidos para a amostra e bauxita, sendo que Mg foi selecionado estrategicamente para monitoramento da razão Mg I / Mg II e Zr por apresentar percentuais de recuperação acima de 100%, quando fundente à base de Na foi utilizado em condições robustas de operação, mesmo quando se utilizou compatibilização de matriz. Esses resultados serão discutidos no item 5.4. A concentração para Zr e Mg foi 2,00 mg L⁻¹ que está na mesma ordem de grandeza da concentração desses elementos na solução da amostra de bauxita diluída 1000 vezes.

Os resultados estão apresentados nas FIGURAS 5.0, 5.1, 5.2 e 5.3.

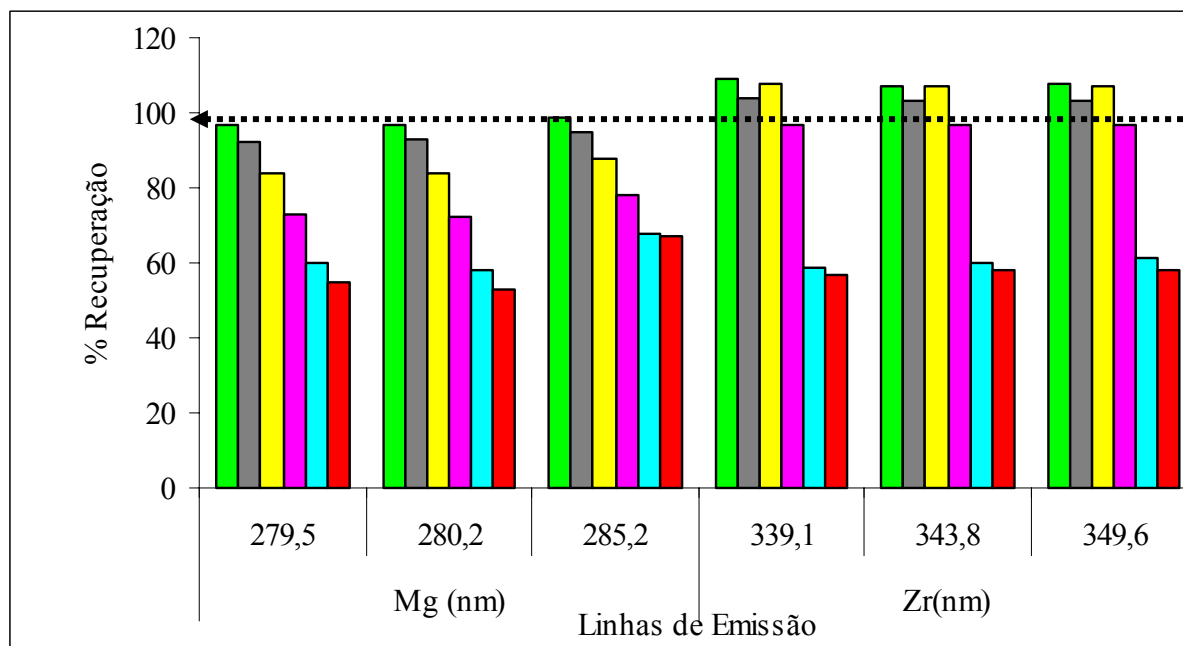


FIGURA 5.0 - Efeito da adição de concentrações crescentes do íon Na⁺ sobre as linhas de emissão de Mg e Zr em *condições não robustas* de operação (0,7 kW e 0,7 L min⁻¹) Mg II / Mg I = 5,09

(■) 1 mg L⁻¹ Na⁺; (■) 10 mg L⁻¹ Na⁺; (■) 100 mg L⁻¹ Na⁺; (■) 1000 mg L⁻¹ Na⁺; (■) 2000 mg L⁻¹ Na⁺; (■) 3000 mg L⁻¹ Na⁺.

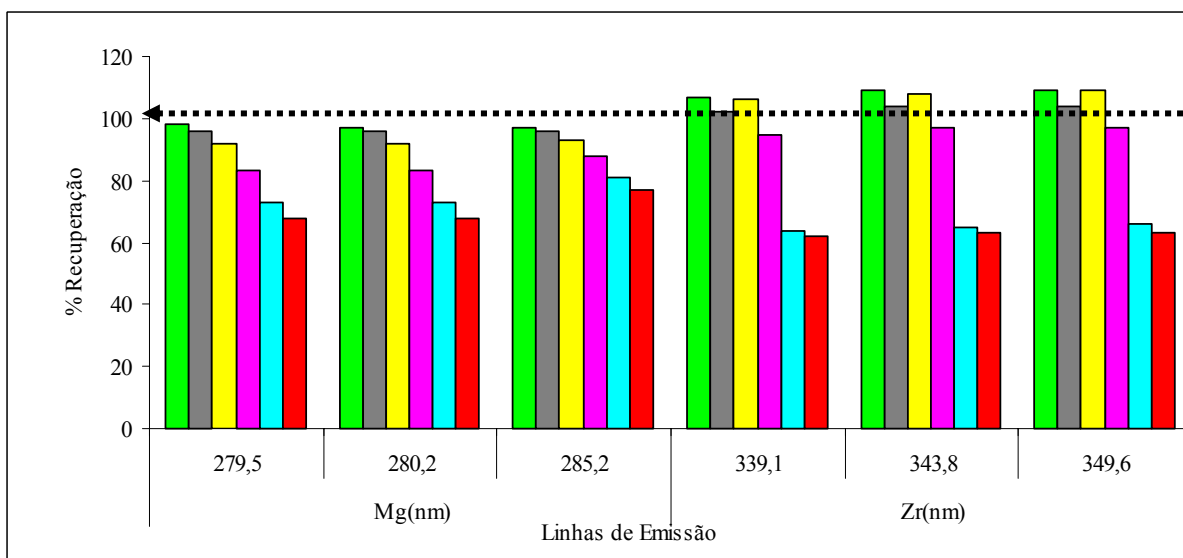


FIGURA 5.1- Efeito da adição de concentrações crescentes do íon Na⁺ sobre linhas de emissão de Mg Zr em *condições robustas* de operação (1,4 kW e 0,7 L min⁻¹) Mg II / Mg I = 11,5

(■) 1 mg L⁻¹ Na⁺; (■) 10 mg L⁻¹ Na⁺; (■) 100 mg L⁻¹ Na⁺; (■) 1000 mg L⁻¹ Na⁺; (■) 2000 mg L⁻¹ Na⁺; (■) 3000 mg L⁻¹ Na⁺.

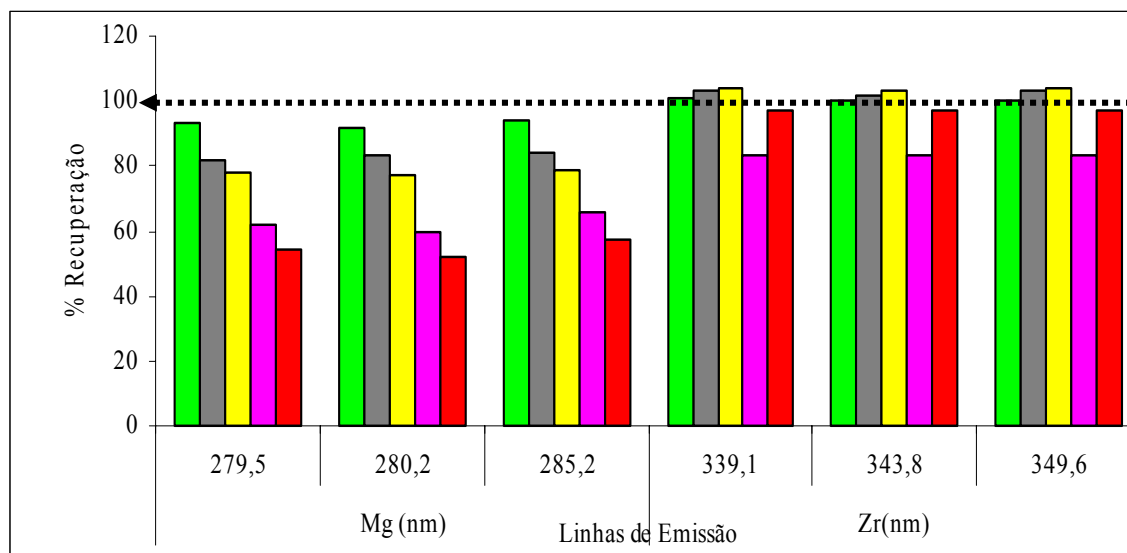


FIGURA 5.2 - Efeito da adição de concentrações crescentes do íon Li^+ sobre as linhas de emissão de Mg e Zr em *condições não robustas* de operação (0,7 kW e $0,7 \text{ L min}^{-1}$) $\text{Mg II} / \text{Mg I} = 5,09$

(■) $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Li}^+$; (■) $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Li}^+$; (■) $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Li}^+$; (■) $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Li}^+$; (■) $2000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Li}^+$.

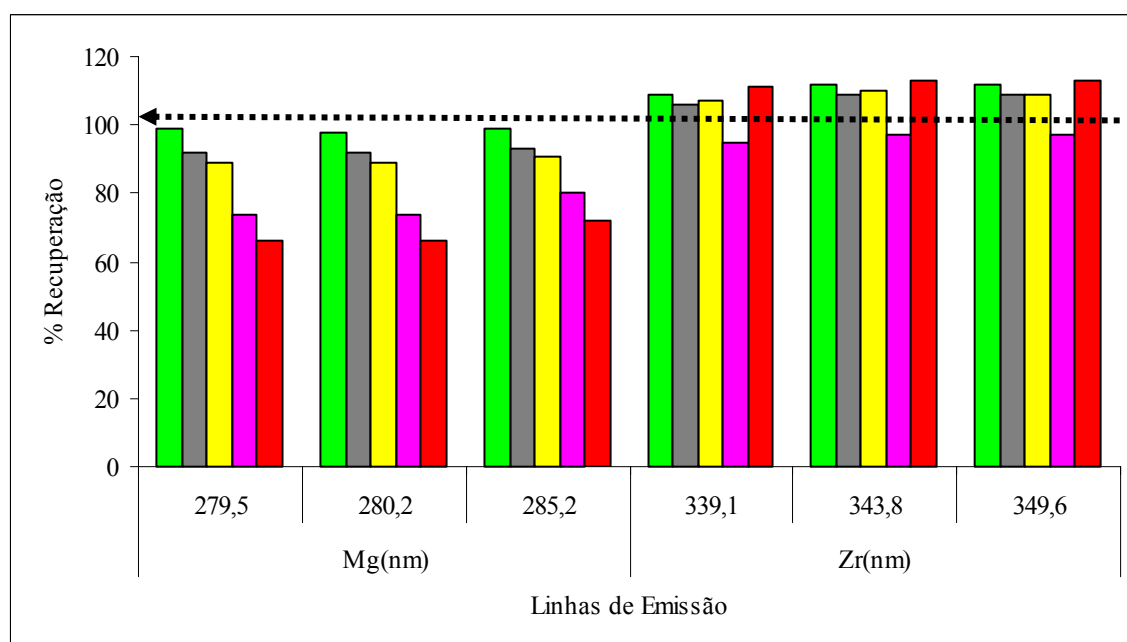


FIGURA 5.3 - Efeito da adição de concentrações crescentes do íon Li^+ sobre as linhas de emissão de Mg e Zr em *condições robustas* de operação (1,4 kW e $0,7 \text{ L min}^{-1}$) $\text{Mg II} / \text{Mg I} = 11,5$

(■) $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Li}^+$; (■) $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Li}^+$; (■) $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Li}^+$; (■) $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Li}^+$; (■) $2000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Li}^+$.

Como demonstrado na literatura⁴⁵, um plasma com visão axial é susceptível à presença de elementos facilmente ionizáveis, principalmente quando se deseja determinar baixas concentrações.

Em geral, observou-se uma diminuição gradativa no sinal dos analitos na presença de concentrações crescentes de Na⁺ e Li⁺ nas duas condições avaliadas, o que é concordante com resultados prévios.⁷⁴⁻⁷⁵

Verificou-se, ainda, que em condições robustas de operação o efeito dos elementos facilmente ionizáveis foi menos pronunciado que em condições não robustas, o que reflete o comportamento esperado. Também se constatou, que o efeito do íon Li⁺ foi mais pronunciado que o do Na⁺, apesar do Li⁺ apresentar maior potencial de ionização (5,39 eV)

5.4 - Análise química das amostras

Na etapa inicial do trabalho experimental avaliou-se o percentual de recuperação dos analitos quando a calibração do instrumento foi feita com soluções-padrão preparadas somente em meio ácido, em condições robustas e não robustas. Esse estudo permitiu avaliar se o emprego de condições robustas viabilizaria a calibração do equipamento usando soluções de referência sem compatibilização de matriz. Também foram testadas diluições de 500 vezes e 1000 vezes para a determinação dos constituintes menores e para os maiores a diluição de 10000 vezes, além das duas citadas anteriormente. Após esses estudos, estabeleceu-se um procedimento de análise para os materiais estudados de acordo com as melhores condições experimentais encontradas.

No Apêndice, são apresentadas as TABELAS contendo os resultados obtidos na determinação em triplicata dos analitos em bauxita, refratário, carbetto de silício e vidro em todas as condições empregadas. O critério adotado para avaliação dos resultados dos elementos minoritários foi o

mesmo de Tsolakidou et al.⁴ em estudo realizado com materiais cerâmicos digeridos por fusão, i.e. consideraram-se como adequados os valores de recuperação na faixa de 100 ± 20 %. Para os elementos maiores foram considerados como adequados os percentuais de recuperação na faixa de 100 ± 10 %.

5.4.1 - Bauxita

Avaliando-se os resultados obtidos com soluções analíticas de calibração em meio ácido (Apêndice: TABELAS 1 e 2), pode-se observar que Ca, Mg, Mn, K e Zr (elementos minoritários) foram determinados com adequada exatidão na diluição de 500 vezes, tanto em CR como CNR de operação, quando foram utilizados $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ como fundentes. Além desses elementos, é importante citar que o P também foi quantitativamente determinado nessa diluição, quando a linha espectral I 177,434 nm foi utilizada, para os fundentes $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, em condições não robustas de operação. Já Cr e Zn apresentaram percentuais de recuperação aceitáveis em meio de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, em condições não robustas de operação. Conseqüentemente, pode-se supor que as determinações não foram afetadas por possíveis efeitos matriciais, provavelmente devido a eficiente remoção da zona fria do plasma. No entanto, para os elementos V e S, essas condições experimentais não foram adequadas. Cabe ressaltar, ainda, que a baixa exatidão encontrada para os elementos majoritários deve-se, provavelmente, à diluição inadequada a sua faixa de concentração.

Com o objetivo de estabelecer a melhor condição experimental para a quantificação de todos os elementos menores e maiores, foram realizadas, ainda, diluições de 1000 e 10000 vezes, sendo que para os elementos majoritários foi considerada apenas a maior diluição (Apêndice: TABELAS 3, 4 e 5).

Os percentuais de recuperação para os elementos majoritários Si e Al foram adequados para ambas diluições 1000 e 10000 vezes, tanto em CR como CNR para os fundentes $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, sendo que para o Al o fundente LiBO_2 também foi efetivo. As linhas espectrais utilizadas foram linhas atômicas, sendo que, a única linha iônica foi a Al I 167,017 nm que apresentou uma redução de até 70 % nos percentuais de recuperação, devido, provavelmente, à elevada concentração do elemento nas soluções da amostra.

Quanto aos elementos Fe e Ti, cujas concentrações na solução da amostra diluída 1000 vezes eram de 49,9 mg L⁻¹ e 11,4 mg L⁻¹, respectivamente, apresentaram comportamento idêntico em condições não robustas de operação, ou seja, os melhores percentuais de recuperação foram obtidos com o fundente $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Já em condições robustas de operação, esses elementos foram adequadamente recuperados em meio de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Para os elementos minoritários Ca, Mg, Mn, K e Zr, pode-se dizer que apresentaram comportamento análogo aos obtidos na diluição 500 vezes, com a vantagem da diluição maior, possibilitar a obtenção de percentuais de recuperação adequados para um maior número de fundentes como foi o caso do Mn. Para o fator de diluição 500 vezes, solução com 2,2 % m/v de sólidos totais dissolvidos, foram obtidos resultados aceitáveis apenas para os fundentes $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Entretanto, quando se determinou Mn na solução diluída 1000 vezes, percentuais de recuperação adequados foram obtidos para todos os fundentes em condições robustas de operação. Já os elementos V, Cr, Zn, P e S, a diluição maior também possibilitou a obtenção de melhores percentuais de recuperação.

O objetivo deste estudo foi verificar a viabilidade da determinação dos constituintes maiores e menores de amostras complexas em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial, a partir de mínima diluição das amostras e utilizando soluções analíticas de

calibração em meio ácido. Dessa forma, poder-se-ia simplificar o preparo das amostras, possibilitando, se viável, realizar as determinações em condições mais brandas de operação (CNR), ou seja em potência aplicada de rádio-freqüência de 0,7 kW, o que é aconselhável quando se introduz no plasma soluções com elevados teores de sólidos dissolvidos. Além disso, deve-se enfatizar que o desgaste da tocha de quartzo é um dos pontos críticos observados para a configuração axial, devido ao maior acúmulo de sais na parede interna do tubo externo. Essa condição acelera a mudança de fase do quartzo e, conseqüentemente, causa fragilização da tocha. Esses efeitos são agravados sob condição de elevada potência de rádio-freqüência aplicada.

Ainda, com objetivo de estabelecer a melhor condição experimental para a determinação de constituintes menores e maiores, foram preparadas soluções de calibração nos meios fundentes utilizados e a mesma seqüência de análise, realizada para soluções de calibração em meio ácido, foi repetida para as diluições 500, 1000 e 10000 vezes. No entanto, para diluição de 500 vezes constatou-se um desgaste considerável da tocha de quartzo, conforme pode-se verificar nas FIGURAS 5.4 (a) e (b), logo nas primeiras horas de trabalho, sendo essa condição descartada. Tal como comentado, esse desgaste é causado pela intensa deposição de sais no tubo externo da tocha de quartzo e, conseqüente aceleração do processo de cristalização e mudança de fase do quartzo com pronunciada redução da vida útil. Os resultados estão reportados nas TABELAS 6, 7 e 8 no apêndice.



FIGURA 5.4 - (a) Tocha de quartzo axial nova; (b) Tocha de quartzo axial após 4 h de trabalho com introdução de soluções com 2,2 % m/v de sólidos dissolvidos em condição robusta de operação

As FIGURAS 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 contêm um resumo de todas as condições estudadas para Si I 251,610 nm (4,95 eV), Al I 237,313 nm (5,24 eV), Fe II 238,202 nm (13,1 eV) e Ti II 334,937 nm (10,6 eV) para a bauxita SRM 69b.

Em trabalho anterior, Brenner et al.⁵⁰ avaliaram os percentuais de recuperação para elementos usando linhas com elevados potenciais de ionização na presença de Na e Ca e observaram que para um plasma axial, o percentual mínimo foi cerca de 60 %, enquanto que para um plasma com visão radial esse percentual variou entre 70-80 %.

Com base nos dados da FIGURA 5.5, pode-se concluir que o fundente $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ foi o que apresentou melhores percentuais de recuperação para o silício em condições robustas e não robustas de operação. Esse fato pode ser atribuído ao baixo potencial de excitação do analito (4,95 eV), que possibilitou a obtenção de resultados satisfatórios, independente da condição de excitação do plasma utilizada. Deve-se ressaltar, ainda, que, mesmo para soluções analíticas de calibração em meio ácido, os resultados foram adequados, tanto para diluição 10.000 vezes quanto para a diluição 1000 vezes. Esse fato é de fundamental importância quando se faz necessário determinar quantitativamente esse elemento, principalmente em materiais cerâmicos. Outra possibilidade é a digestão ácida a partir da utilização de HF com aquecimento assistido por

microondas em sistema fechado. No entanto, esse método implica na adição de uma solução 4 % m/v de H_3BO_3 gerando uma solução na qual, a recuperação do Si pode ser inadequada, principalmente quando se trata de elevadas concentrações (6,28 % m/m na bauxita). Além, é claro, do investimento necessário na aquisição de um forno de microondas.

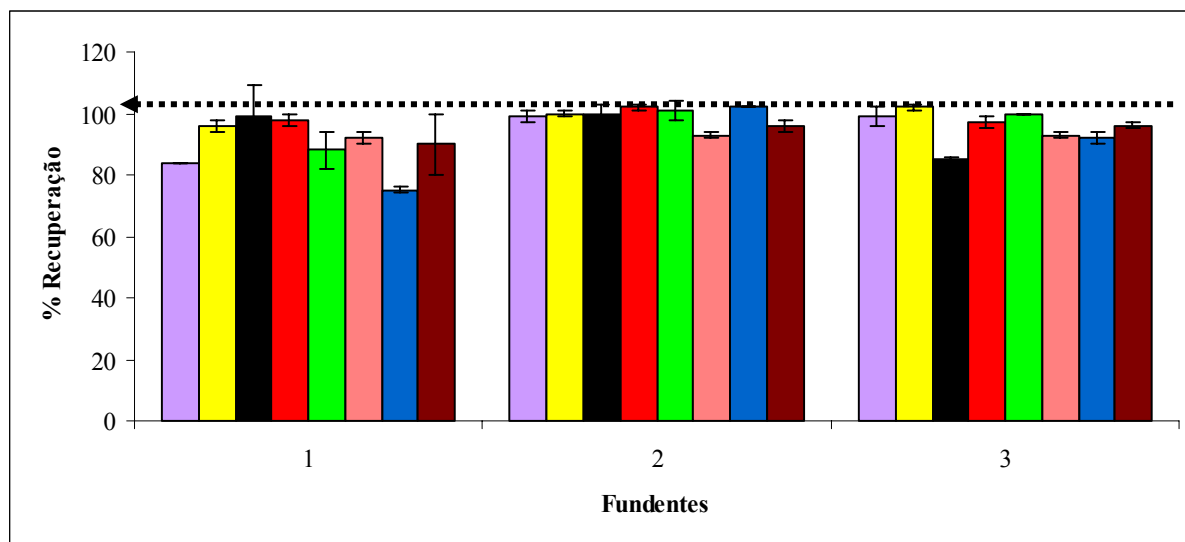


FIGURA 5.5 - Percentuais de recuperação para Si I 251,610 nm (4,95 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) $LiBO_2$, (2) $Li_2B_4O_7$ e (3) $LiBO_2 + Li_2B_4O_7$ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios-padrão.

(■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições não robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v).

Para o alumínio (FIGURA 5.6), o $Li_2B_4O_7$ também proporcionou os melhores resultados, até mesmo quando associado ao $LiBO_2$. Os maiores percentuais de recuperação foram obtidos quando se utilizaram condições robustas de operação, a partir de soluções analíticas de calibração preparadas em meio ácido, tanto para o fator de diluição de 1000 vezes como para o de 10.000

vezes. A possibilidade da utilização de soluções analíticas de calibração sem compatibilização de matriz, no caso de amostras preparadas a partir da digestão por fusão, é desejável do ponto de vista prático pois além de abreviar o tempo de preparo dessas soluções, permite uma maior preservação da tocha de quartzo. Isso também é uma indicação de bom desempenho do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial e interface com *end-on-gas*.

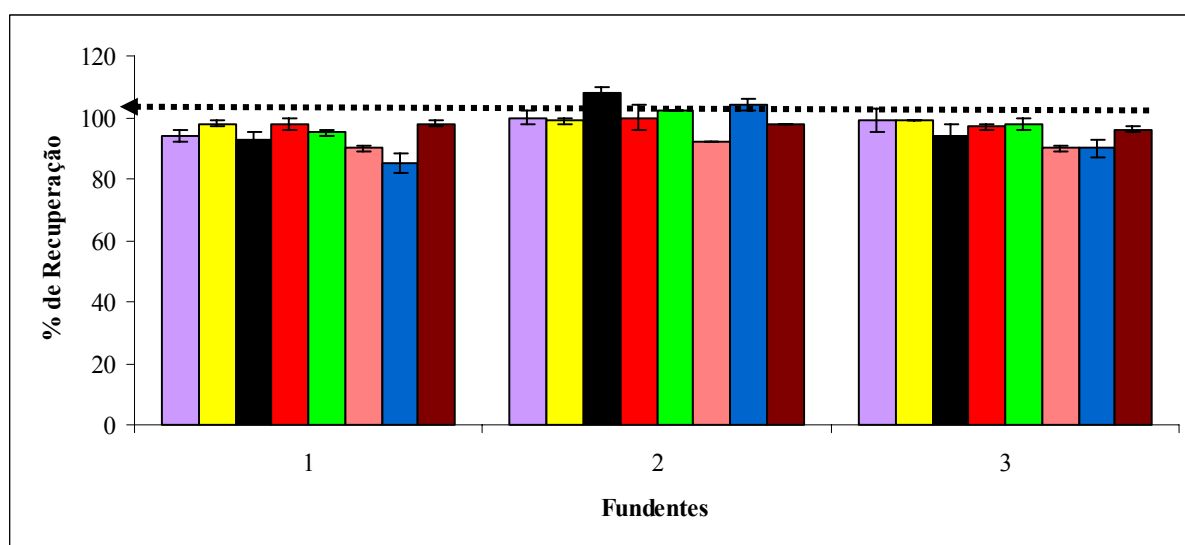


FIGURA 5.6 - Percentuais de recuperação para Al I 237,313 nm (5,24 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO_2 , (2) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e (3) $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.

(■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições não robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v).

No caso do ferro, o percentual de recuperação mais adequado foi obtido para o fator de diluição de 1000 vezes, quando os fundentes LiBO_2 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ foram utilizados. No entanto, o emprego de condição robusta foi

determinante, isso provavelmente devido ao elevado potencial de excitação da linha espectral estudada (13,1 eV). Pode-se notar na FIGURA 5.7, que os percentuais de recuperação decresceram em até 22 %, quando soluções analíticas de calibração em meio ácido foram utilizadas, em condições não robustas de operação. É sabido que nessas condições, ou seja, razão Mg II / Mg I < 8, a transferência de energia do plasma para as espécies presentes é dificultada, principalmente na presença de elevados conteúdos de sólidos dissolvidos.

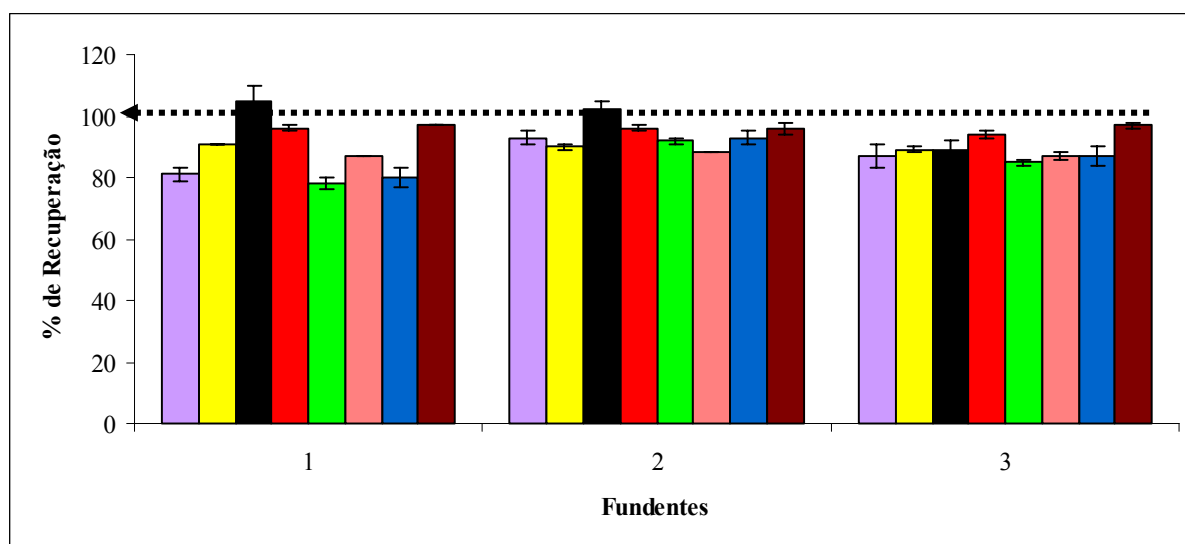


FIGURA 5.7 - Percentuais de recuperação para Fe II 238,202 nm (13,1 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO_2 , (2) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e (3) $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.

(■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições não robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v).

O elemento titânio (FIGURA 5.8) também foi quantitativamente recuperado utilizando $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ como fundente em condições robustas de

operação. Esse elemento, cuja linha espectral estudada possui potencial de excitação de 10,6 eV, mostrou-se susceptível às condições de excitação do plasma, bem como a presença de Li^+ na matriz da amostra. Exceto para o resultado obtido em condições robustas e curva analítica de calibração com compatibilização de matriz, os demais resultados apresentaram decréscimos nos valores de recuperação que variaram de 2 até 21%

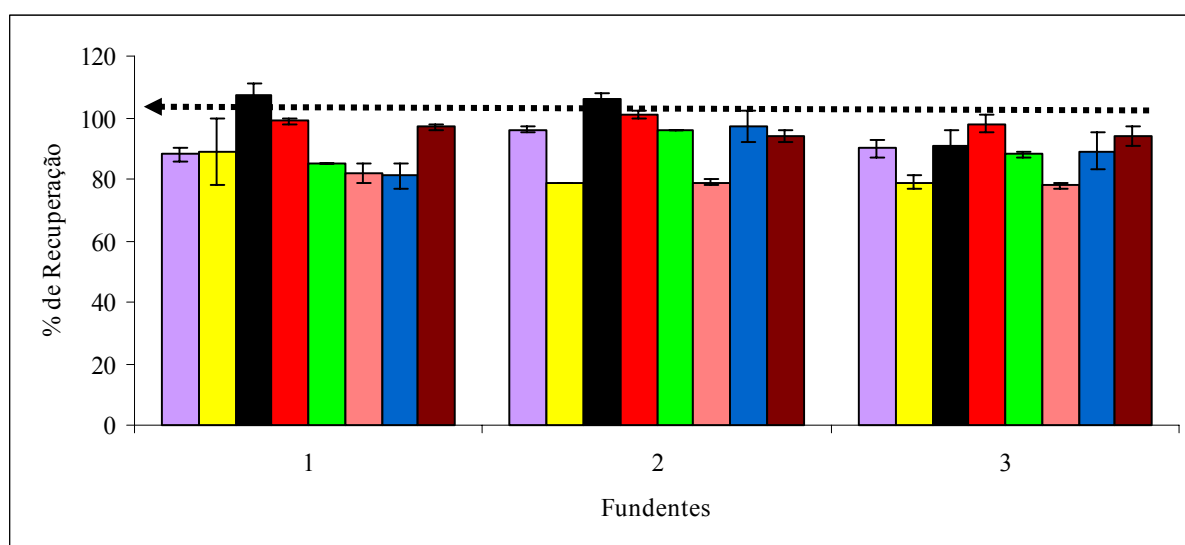


FIGURA 5.8 - Percentuais de recuperação para Ti II 334,937 nm (10,6 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO_2 , (2) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e (3) $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.

(■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições não robustas diluição 10000 vezes (0,11 % m/v).

Na determinação de elementos minoritários, idealmente, quanto menor a concentração dos analitos na amostra, menor a diluição a ser realizada e conseqüentemente, maior a concentração de sólidos dissolvidos e presença da

matriz da amostra, resultando em maiores dificuldades na determinação. Dessa forma, CR são mais adequadas.

O fator de diluição de 1000 vezes foi mais adequado apesar de comprometer a capacidade de detecção (concentrações próximas aos LOD's), quando comparada ao fator de diluição de 500 vezes. Em contrapartida, a menor concentração de sólidos dissolvidos implicou em menores efeitos matriciais. As FIGURAS 5.9; 5.10; 5.11, 5.12 e 5.13 contêm resultados para P I 177,433 nm (6,99 eV), Cr II 267,716 nm (12,9 eV), K I 766,482 nm (1,62 eV), Mg II 279,553 nm (12,1 eV) e V II 292,402 nm (11,4 eV). Esses elementos estão presentes nas concentrações de 0,0515 %; 0,0075 %; 0,056 %; 0,051% e 0,016 % m/m, respectivamente, no material de referência certificado de bauxita (SRM 69b).

Na FIGURA 5.9 os percentuais de recuperação obtidos para P em condições robustas de operação e condições não robustas foram superiores a 100 % quando soluções analíticas de calibração em meio ácido foram utilizadas para 1,1 % m/v de sólidos totais dissolvidos, na presença de Na⁺. Isso se deve provavelmente ao efeito da presença da matriz da amostra e na ausência dessa nas soluções de calibração. Esse efeito foi pronunciado ao determinar pequenas concentrações de P. A matriz complexa afeta tanto o processo de nebulização da amostra como as condições de excitação do plasma.

No entanto, para soluções contendo 2,2 % m/v de sólidos totais dissolvidos, houve uma diminuição nos percentuais de recuperação, provavelmente devido a ou à mudanças na transferência de energia do plasma para o analito frente à introdução de conteúdos de sólidos totais dissolvidos tão elevados provenientes da fusão da amostra, mesmo em condições robustas de operação.⁷⁶ Conseqüentemente, a eficiência de excitação do analito é alterada, causando desvios indesejáveis, que nesse caso resultou em um decréscimo de 70 % no percentual de recuperação do analito. Porém, tendo em vista a pequena concentração do P e a complexidade da matriz da amostra, pode-se dizer que o

plasma axial estudado foi eficiente para essa aplicação quando se avalia o conjunto total de resultados.

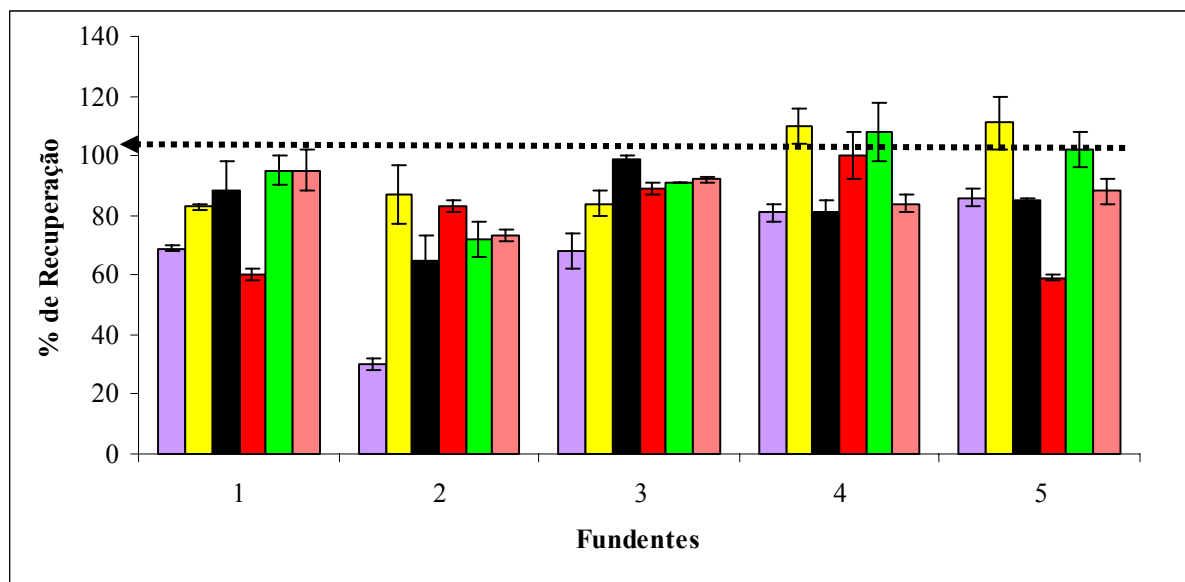


FIGURA 5.9 - Percentuais de recuperação para P I 177,433 nm (6,99 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO₂, (2) Li₂B₄O₇ e (3) LiBO₂ + Li₂B₄O₇, (4) Na₂B₄O₇ e (5) Na₂B₄O₇ + Na₂CO₃ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.

(■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 500 vezes (2,2 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 500 vezes (2,2 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v).

O elemento Cr (FIGURA 5.10) foi quantitativamente determinado quando Li₂B₄O₇ foi utilizado com soluções analíticas de calibração em meio fundente e fator de diluição de 1000 vezes, em condições robustas de operação. Para LiBO₂ nas mesmas condições acima, pode-se notar um pequeno acréscimo de 8 % (tendo em vista a concentração 0,0075 % m/m de Cr na bauxita SRM 69b). Para a mistura LiBO₂ + Li₂B₄O₇ pode-se concluir que a mesma não foi tão eficiente, independente da condição experimental utilizada, apresentando um percentual de recuperação máximo de 87 %, mesmo em condições robustas e

soluções analíticas de calibração em meio fundente. Já para o $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e a mistura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, os percentuais de recuperação foram adequados quando condições robustas foram utilizadas. Novamente, considerando-se o elevado potencial de excitação do analito (12,9 eV), a complexidade da matriz da amostra e a faixa de concentração avaliada, pode-se afirmar que o plasma suportou bem as condições experimentais aplicadas provavelmente devido à eficiente interface de remoção da zona fria de recombinação do plasma.

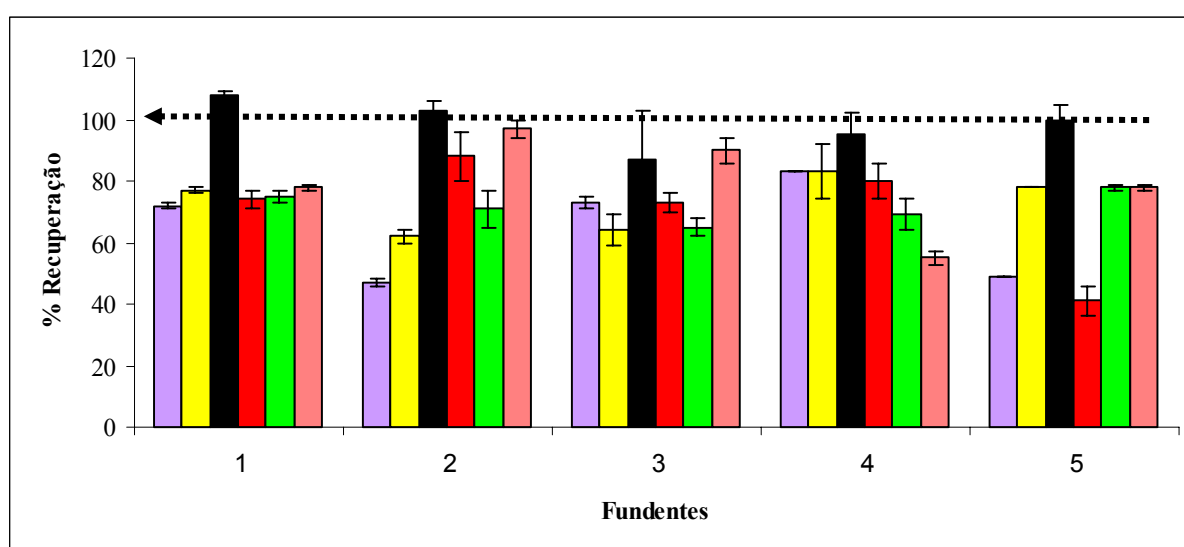


FIGURA 5.10 - Percentuais de recuperação para Cr II 267,716 nm (12,9 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO_2 , (2) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e (3) $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, (4) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e (5) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.

(■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 500 vezes (2,2 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 500 vezes (2,2 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v).

Conforme observado anteriormente, o elemento K (FIGURA 5.11) foi determinado com adequada exatidão em soluções diluídas 500 vezes em CNR quando soluções analíticas de calibração em meio ácido foram utilizadas e para a diluição de 1000 vezes com soluções analíticas de calibração em meio

contendo o fundente LiBO_2 . Esse comportamento já era previsto para linhas espectrais atômicas devido à baixa energia de excitação. Porém, em geral, observou-se um elevado acréscimo nos percentuais de recuperação para os demais meios estudados, provavelmente devido à presença do Na^+ e Li^+ provenientes da digestão das amostras. Esse aspecto está de acordo com observações de Dennaud et al.⁴⁵, de que linhas atômicas são sensíveis à presença de elementos tais como Na, Li e Ca, mesmo sob condições robustas de operação.

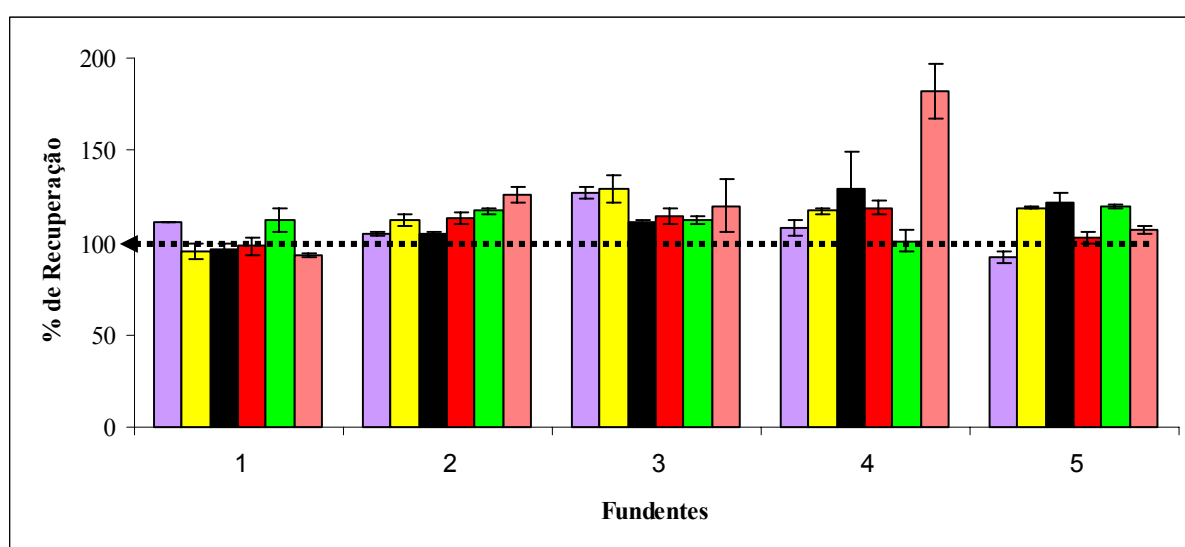


FIGURA 5.11 - Percentuais de recuperação para K I 766,482 nm (1,62 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO_2 , (2) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e (3) $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, (4) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e (5) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.

(■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 500 vezes (2,2 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 500 vezes (2,2 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v).

Para o elemento Mg (FIGURA 5.12), observaram-se percentuais de recuperação adequados para todas as condições estudadas considerando a concentração presente nas soluções da amostra ($0,51 \text{ mg L}^{-1}$), exceto quando a mistura fundente $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ foi utilizada com o fator de diluição de 500

vezes e soluções analíticas de calibração em meio ácido para medidas em condições não robustas. Esse comportamento é compreensível, tendo em vista a elevada energia de excitação da linha espectral (12,1 eV) e a complexidade do meio (2,2 % m/v total de sólidos dissolvidos). Conforme a TABELA 1 no Apêndice, pode-se verificar o mesmo comportamento para as linhas espectrais Mg II 280,270 nm (12,1 eV) e Mg I 285,211 nm (4,35 eV). Porém, para a linha atômica o efeito foi menos pronunciado (80 ± 3 % de recuperação).

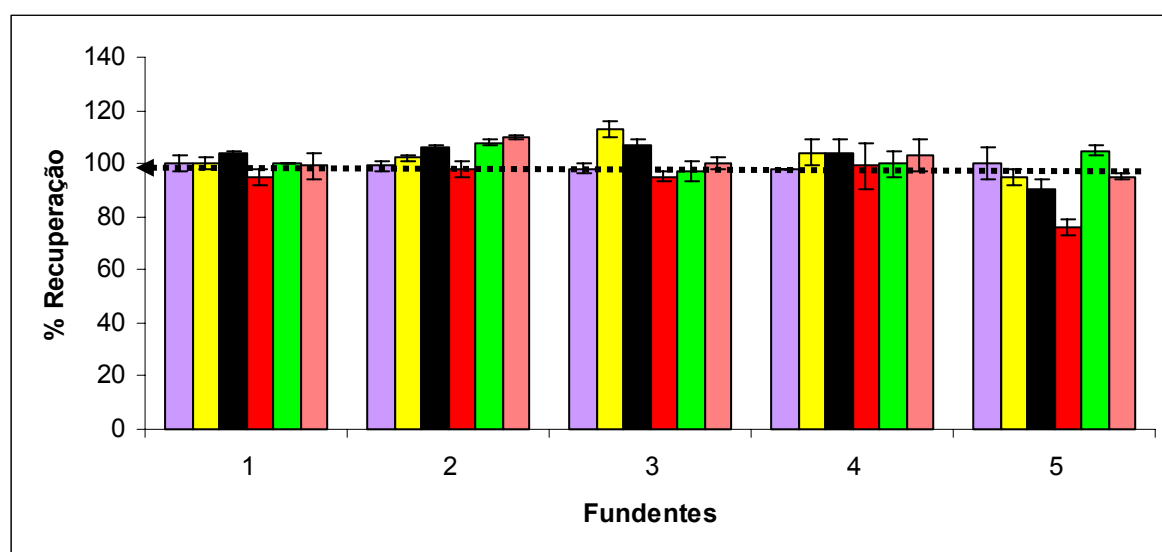


FIGURA 5.12 - Percentuais de recuperação para Mg II 279,553 nm (12,1 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO_2 , (2) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e (3) $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, (4) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e (5) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.

(■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 500 vezes (2,2 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 500 vezes (2,2 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v).

Na FIGURA 5.13, observa-se que a melhor condição experimental para o vanádio foi encontrada quando soluções analíticas de calibração em meio fundente e condições robustas foram utilizadas, para todos os fundentes testados na presença de 1,1 % m/v total de sólidos dissolvidos. Contudo, pode-se

observar um pequeno decréscimo no percentual de recuperação quando a mistura $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ foi utilizada. Essa linha espectral apresentou comportamento bastante susceptível à presença de elevadas concentrações de sólidos dissolvidos, haja visto os percentuais de recuperação para as soluções diluídas 500 vezes, mesmo sob condições robustas de operação.

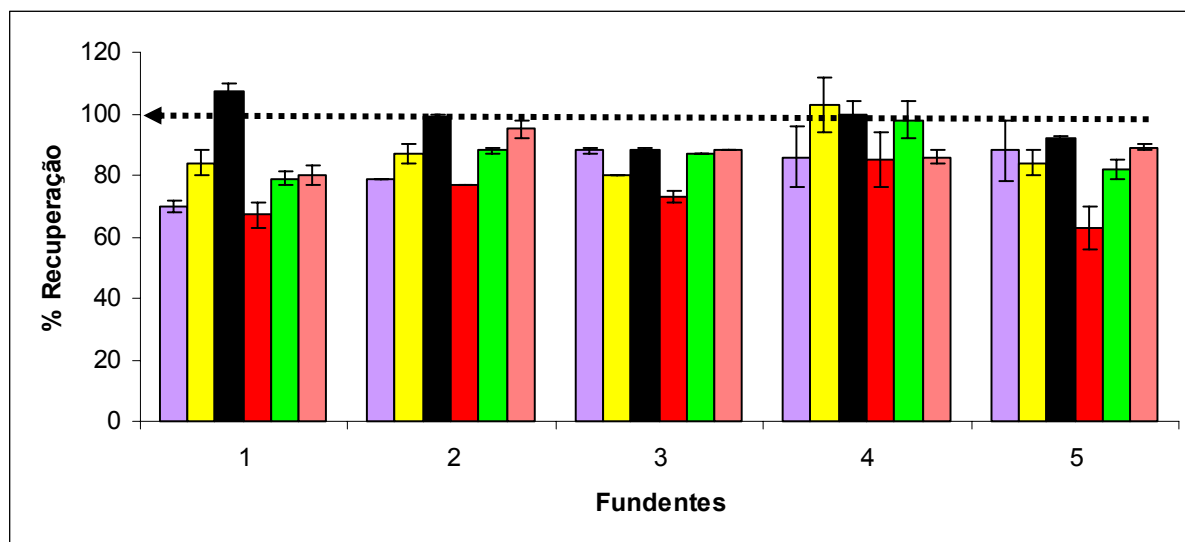


FIGURA 5.13 - Percentuais de recuperação para V II 292,402 nm (11,4 eV) nas diversas condições estudadas, utilizando (1) LiBO_2 , (2) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e (3) $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, (4) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e (5) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ como fundentes. As barras representam os teores médios de recuperação e os respectivos desvios padrão.

(■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 500 vezes (2,2 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 500 vezes (2,2 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio ácido - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v); (■) Soluções analíticas de calibração em meio fundente - condições não robustas diluição 1000 vezes (1,1 % m/v).

Fazendo uma análise geral dos dados obtidos, pode-se concluir que elementos para os quais linhas de emissão atômicas foram utilizadas apresentaram um comportamento mais estável frente às diferentes condições empregadas, quando comparado ao uso de linhas de emissão iônicas, que por sua vez são mais susceptíveis às variações nas condições de excitação do

plasma. Como exemplo, as linhas de emissão do Si que para as soluções diluídas 10.000 vezes apresentaram percentuais de recuperação adequadas tanto em condições robustas quanto em condições não robustas de operação, a partir de calibração com soluções analíticas preparadas em meio ácido ou em meio fundente.

Com esses dados, pode-se selecionar as melhores condições experimentais para a determinação de constituintes menores e maiores para o material estudado. Como se trata de uma técnica multi-elementar, é desejável a utilização de uma única condição experimental que represente um compromisso aceitável para todos os elementos, independente da sua faixa de concentração. No entanto, para elementos presentes em baixas concentrações, como o Zn, nem sempre isso é possível.

A TABELA 8 no Apêndice, apresenta um resumo desses resultados para todas as diluições realizadas e soluções analíticas de calibração. Na TABELA 5.5 estão reportados os melhores percentuais de recuperação para os constituintes da bauxita em uma mesma solução da amostra e a respectiva condição experimental utilizada. Nota-se que para o elemento Zn não foram obtidos percentuais de recuperação adequados nessa condição experimental. No entanto, esse elemento pode ser quantitativamente determinado utilizando essa mesma solução da amostra, porém com a calibração do instrumento com soluções analíticas em meio fundente nas mesmas condições de excitação do plasma ($Zn = 95 \pm 3 \%$), confirmando assim a eficiência deste fundente.

TABELA 5.5 - Análise química da bauxita (SRM 69b) digerida com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1:10 m/m). Determinação dos constituintes com soluções de calibração em meio ácido e fator de diluição de 1000 vezes - condições robustas de operação.

Constituinte λ / nm	Recuperação*	Teores Certificados **
	%	% m/m
SiO_2 (Si I 251,610)	99 ± 2	$13,43 \pm 0,10$
Al_2O_3 (Al I 237,313)	100 ± 2	$48,8 \pm 0,2$
Fe_2O_3 (Fe II 238,202)	93 ± 2	$7,14 \pm 0,12$
TiO_2 (Ti II 334,937)	96 ± 1	$1,90 \pm 0,05$
CaO (Ca II 393,367)	94 ± 2	$0,13 \pm 0,02$
MgO (Mg II 279,553)	102 ± 1	$0,085 \pm 0,008$
MnO (Mn I 279,949)	99 ± 1	$0,110 \pm 0,008$
V_2O_5 (V II 292,420)	87 ± 3	$0,028 \pm 0,003$
K_2O (K I 766, 482)	112 ± 3	$0,068 \pm 0,009$
ZrO_2 (Zr II 339,200)	100 ± 9	$0,29 \pm 0,07$
SO_3 (S I 181,972)	90 ± 5	$0,551 \pm 0,006$
P_2O_5 (P I 177,433)	87 ± 10	$0,118 \pm 0,004$
Cr_2O_3 (Cr II 267,716)	99 ± 4	$0,011 \pm 0,002$

Nota: * Análise em triplicata (n=3); percentual de recuperação médio \pm coeficiente de variação

** Teores certificados \pm incerteza estimada para massa \geq 1g

Neste item, será apresentado o procedimento otimizado para o preparo de amostras de bauxita por fusão e determinação de constituintes de interesse por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial. As condições experimentais estabelecidas são adequadas às determinações de até 70 % (m/m) de Al_2O_3 , 11% (m/m) de Fe_2O_3 , 40 % (m/m) de SiO_2 , 6 % (m/m) de TiO_2 e 1% (m/m) dos constituintes menores e traços ZrO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , CaO, MgO, MnO, ZnO, K_2O e SO_3 .

5.4.1.1 - Procedimento de Análise

- a) Preparo da amostra:** A amostra deve ser moída em almofariz de ágata ou moinho de bolas de forma a obter um pó finamente dividido, capaz de passar em peneira de no mínimo 140 mesh (106 μm). Após essa etapa, a amostra deve ser seca em estufa a de 110 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 h e resfriada em dessecador.
- a) Método de digestão:** Pesar, em triplicata, 0,1 g amostra + 1,0 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ em cadinho de platina e levar ao forno mufla durante 1 h sob temperatura de 1000 $^{\circ}\text{C}$. Esfriar, retirar a massa fundida do cadinho e transferir para copo béquer. Adicionar 10 mL de HNO_3 1:1 v/v e agitar com agitador magnético. Caso não dissolva, levar ao aquecimento em banho de areia por alguns minutos. Evitar que ocorra evaporação excessiva da solução pois isto poderá provocar cristalização do fundente. Após a dissolução completa, resfriar a temperatura ambiente e diluir para balão volumétrico de 100 mL com água desionizada.
- b) Branco Analítico:** Pesar 1,0 g do fundente e submetê-lo ao mesmo procedimento das amostras.
- c) Preparo da solução do branco do fundente para as soluções analíticas de calibração**
- Pesar 10 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ em cadinho de platina e fundir à temperatura de 1000 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 h em forno mufla. Resfriar, dissolver em 100 mL de HNO_3 1:1 v/v e completar o volume para 1000 mL com água desionizada.

d) Preparo das Soluções Analíticas de Calibração**soluções em meio ácido**

Preparar as soluções analíticas de calibração pipetando alíquotas das soluções estoque contendo 1000 mg L^{-1} dos analitos e adicionar 10 mL de HNO_3 1:1 v/v:

Al: 100; 200; 300 e 400 mg L^{-1}

Ca, Cr, K, Mg, Mn, P, S, V e Zr: 1,00; 2,00; 4,00 e $8,00 \text{ mg L}^{-1}$

Fe: 10,0; 20,0; 40,0 e $80,0 \text{ mg L}^{-1}$

Ti: 5,00; 10,0; 20,0 e $40,0 \text{ mg L}^{-1}$

Si: 50,0; 100; 150 e 200 mg L^{-1}

soluções em meio fundente

Para o elemento Zn preparar as soluções analíticas de calibração pipetando alíquotas da solução estoque de 1000 mg L^{-1} e completar o volume com a solução do branco do fundente:

Zn: 1,00; 2,00; 4,00 e $8,00 \text{ mg L}^{-1}$

e) Determinação dos constituintes em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com visão axial

A calibração do equipamento foi realizada utilizando os parâmetros instrumentais reportados na TABELA 5.6. Com o objetivo de diminuir o desgaste da tocha de quartzo, foi desativada a aceleração da bomba peristáltica entre uma medida e outra. Em contrapartida, houve um aumento no tempo de análise.

TABELA 5.6 - Parâmetros instrumentais para as medidas por ICP OES com visão axial

Rádio-frequência do gerador (MHz)	40
Potência aplicada (kW)	1,2
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	2,25
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,7
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,4
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Nebulizador	Ranhura em V
Linhas espectrais (nm)	Al I 237,313; Fe II 238,202; Ti II 334,937; Ca II 393,367; Cr II 267,716; Mg II 280,266; Si I 251,430; P I 177,433; K I 766,482; Mn I 279,480; V II 292,402; Zn I 213,857; Zr II 339,200; S I 181,972

5.4.2 - Refratário

As TABELAS 9 e 10 (Apêndice) contêm os percentuais de recuperação para o material refratário. As medidas foram feitas para soluções diluídas 500 vezes e uso de soluções analíticas de calibração em meio ácido. Pode-se verificar que, tal como observado para a bauxita, os melhores resultados foram obtidos para os elementos minoritários Ca, Mg, Sr e P, sendo que para esse último, em CNR de operação.

Quando soluções diluídas 1000 vezes foram empregadas, houve melhora nos percentuais de recuperação (Apêndice: TABELAS 11 e 12) para medidas em condições robustas de operação para um maior número de fundentes e linhas espectrais. No entanto, os valores de recuperação foram ainda melhores quando soluções analíticas de calibração em meio fundente foram utilizadas para soluções diluídas 1000 vezes e condições robustas de operação (Apêndice: TABELAS 14 e 15), com exceção do elemento Sr. Para os

elementos maiores Al, Fe, Si e Ti obteve-se percentuais de recuperação ainda melhores em soluções diluídas 10.000 vezes em CR com soluções analíticas de calibração em meio fundente (Apêndice: TABELA 16). No entanto, é possível obter percentuais de recuperação aceitáveis, mesmo em condições não robustas de operação para soluções da amostra diluídas 1000 vezes e soluções analíticas de calibração em meio ácido utilizando-se $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ como fundente. Esse comportamento pode ser comparado ao da bauxita, tendo em vista que ambos materiais possuem elementos em comum, apesar de composições mineralógicas distintas. Estrôncio é o único elemento do refratário não existente na bauxita.

O procedimento de análise para o refratário foi elaborado tendo como objetivo a determinação do maior número de elementos possíveis em uma mesma solução da amostra e condição experimental. No entanto, como já comentado anteriormente, é possível obter-se excelentes percentuais de recuperação utilizando-se soluções diluídas 10.000 vezes para os elementos maiores (TABELA 5.7).

TABELA 5.7 - Análise química do refratário (SRM 77a) digerido com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1:10 m/m). Determinação dos constituintes de interesse com soluções de calibração em meio ácido e meio fundente para os fatores de diluição de 1000 e 10000 vezes.

Constituinte λ / nm	Recuperação*				Teores Certificados ** % (m/m)
	Meio Ácido (1000 vezes) CR	Meio Ácido (1000 vezes) CNR	Meio Fundente (1000 vezes) CR	Meio Fundente (10000 vezes) CR	
SiO_2 (Si I 251,610)	91,0 ± 0,1	97 ± 7	96 ± 1	99 ± 1	35,0
Al_2O_3 (Al I 237,313)	94 ± 5	98 ± 6	101 ± 1	99 ± 1	60,2
Fe_2O_3 (Fe II 234,350)	87 ± 1	83 ± 1	104 ± 1	104 ± 4	1,00
TiO_2 (Ti II 334,937)	98 ± 6	96 ± 6	104 ± 2	104 ± 2	2,66
CaO (Ca II 393,367)	105 ± 5	105 ± 4	103 ± 5	-	0,38
MgO (Mg II 280,266)	114 ± 2	112 ± 1	115 ± 1	-	0,05
P_2O_5 (P I 177,433)	100 ± 4	95 ± 6	90 ± 12	-	0,092
SrO (Sr I 460,733)	99 ± 2	115 ± 1	74 ± 3	-	0,009

Nota: * Análise em triplicata (n=3); percentual de recuperação médio ± coeficiente de variação

** Teores certificados ± variação de 1 no último algarismo significativo, exceto para Fe e Ti cuja variação é ± 5.

Neste item será apresentado o procedimento otimizado para o preparo de amostras de refratário por fusão e determinação dos constituintes de interesse em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial. As condições experimentais estabelecidas são adequadas às determinações de até 70 % (m/m) de Al_2O_3 , 11% (m/m) de Fe_2O_3 , 40 % (m/m) de SiO_2 , 6 % (m/m) de TiO_2 e 1% (m/m) dos constituintes menores e traços CaO, MgO, P_2O_5 e SrO .

5.4.2.1 - Procedimento de Análise

- a) Preparo da amostra:** A amostra deve ser moída em almofariz de ágata ou moinho de bolas de forma a obter um pó finamente dividido, capaz de passar em peneira de no mínimo 140 mesh (106 μm). Após essa etapa, a

amostra deve ser seca em estufa à temperatura de 110 °C durante 1 h e resfriada em dessecador.

b) Método de digestão: Pesar, em triplicata, 0,1 g amostra + 1,0 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ em cadinho de platina e levar ao forno mufla durante 1 h sob temperatura de 1000 °C. Esfriar, retirar a massa fundida do cadinho e transferir para copo béquer. Adicionar 10 mL de HNO_3 1:1 v/v e agitar com agitador magnético. Caso não dissolva, levar ao aquecimento em banho de areia por alguns minutos. Evitar que ocorra evaporação excessiva da solução pois isto poderá provocar cristalização do fundente. Após a dissolução completa, resfriar a temperatura ambiente e diluir para balão volumétrico de 100 mL com água desionizada.

c) Branco Analítico: Pesar 1,0 g do fundente e submetê-lo ao mesmo procedimento das amostras.

d) Preparo da solução do branco do fundente para as soluções analíticas de calibração

Pesar 10 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ em cadinho de platina e fundir a temperatura de 1000 °C durante 1 h em forno mufla. Resfriar, dissolver em 100 mL de HNO_3 1:1 v/v e completar o volume para 1000 mL com água desionizada.

**e) Preparo das Soluções Analíticas de Calibração
soluções em meio ácido**

Preparar as soluções analíticas de calibração pipetando alíquotas das soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ dos analitos e adicionar 10 mL de HNO_3 1:1 v/v:

Al: 100; 200; 300 e 400 mg L⁻¹

Ca, Mg, P, Sr: 1,00; 2,00; 4,00 e 8,00 mg L⁻¹

Fe: 10,0; 20,0; 40,0 e 80,0 mg L⁻¹

Si: 50, 100, 150 e 200 mg L⁻¹

Ti: 5,00; 10,0; 20,0 e 40,0 mg L⁻¹

f) Determinação dos constituintes em ICP OES com visão axial

A calibração do equipamento foi realizada utilizando os parâmetros instrumentais reportados na TABELA 5.8. Com o objetivo de diminuir o desgaste da tocha de quartzo, foi desativada a aceleração da bomba peristáltica entre uma medida e outra. Em contrapartida, houve um aumento no tempo de análise.

TABELA 5.8 - Parâmetros instrumentais para as medidas por ICP OES com visão axial

Rádio-freqüência do gerador (MHz)	40
Potência aplicada (kW)	1,2
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	2,25
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,7
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,4
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Nebulizador	Ranhura em V
Linhas espectrais (nm)	Al I 237,313; Fe II 238,202; Ti II 334,937; Ca II 393,367; Mg II 280,266; Si I 251,430; P I 177,433; Sr I 460,733

5.4.3 - Carbetto de Silício

Para o carbetto de silício, o Al foi o elemento que apresentou a melhor percentual de recuperação para soluções diluídas 500 vezes e uso de soluções analíticas de calibração em meio ácido. O melhor fundente para a digestão desse material, conforme citado na literatura⁷, foi a mistura de Na₂B₄O₇ + Na₂CO₃ tanto em CR como em CNR de operação, conforme TABELAS 17 e

18 (Apêndice). Já para a diluição 1000 vezes (Apêndice: TABELAS 19 e 20) apenas o Ca apresentou percentual de recuperação aceitável em condições robustas de operação para esse mesmo fundente. Os melhores resultados portanto, foram obtidos quando soluções analíticas de calibração em meio fundente foram utilizadas como pode ser observado nas TABELAS 21 e 22. Para esse material não foi efetuado o preparo de soluções diluídas 10.000 vezes devido aos baixos teores dos analitos na amostra. Cabe ressaltar ainda que esse material apresentou elevada resistência química aos procedimentos de digestão, tendo em vista a sua natureza complexa. Assim, para os fundentes $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e mistura de $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a fusão não foi bem sucedida para nenhum dos três constituintes de interesse do material.

A TABELA 5.9 apresenta os melhores resultados e sua condição experimental.

TABELA 5.9 - Análise química de carbeto de silício (SRM 1412) digerido com a mistura $1\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 1\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1:10 m/m). Determinação dos constituintes de interesse com soluções de calibração em meio fundente. Fator de diluição de 1000 vezes e condições não robustas.

Elemento	Recuperação*	Teores Certificados**
λ / nm	%	% m/m
Al I 237,313	95 ± 14	$0,44 \pm 0,02$
Ca II 393,368	95 ± 9	$0,13 \pm 0,01$
Fe II 238,204	96 ± 17	$0,04 \pm 0,01$

Nota: * Análise em triplicata (n=3); percentual de recuperação médio \pm coeficiente de variação

** Teores certificados \pm 2 desvios padrão, para massa de 0,5 g.

Neste item será apresentado o procedimento otimizado para o preparo de amostras de carbeto de silício por fusão e determinação dos constituintes de interesse em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial. As condições experimentais estabelecidas são adequadas às determinações de até 1% (m/m) de Fe, Ca e Al.

5.4.3.1 – Procedimento de Análise

- a) **Preparo da amostra:** Devido a grande dureza do SiC, o processo de moagem é mais complexo, envolvendo moinho de alta energia.⁷⁷ Esse material é utilizado em grande escala para a fabricação de abrasivos, de elementos de aquecimento para fornos elétricos e de produtos para a indústria de refratários. No caso deste trabalho, o material de referência certificado já estava na forma de pó, sendo que o único pré-tratamento aplicado, foi secagem em estufa à temperatura de 110 °C durante 1 h.
- b) **Método de digestão:** Pesar, em triplicata, 0,1 g amostra + 1,0 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ em cadinho de platina e levar ao forno mufla durante 1 h sob temperatura de 1000 °C. Esfriar, retirar a massa fundida do cadinho e transferir para copo béquer. Adicionar 10 mL de HNO_3 1:1 v/v e agitar com agitador magnético. Caso não dissolva, levar ao aquecimento em banho de areia por alguns minutos. Evitar que ocorra evaporação excessiva da solução pois isto poderá provocar cristalização do fundente. Após a dissolução completa, resfriar a temperatura ambiente e diluir para balão volumétrico de 100 mL com água desionizada.
- c) **Branco Analítico:** Pesar 1,0 g do fundente e submetê-lo ao mesmo procedimento das amostras.
- d) **Preparo da solução do branco do fundente para as soluções analíticas de calibração**
Pesar 10 g da mistura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (1:1 m/m) em cadinho de platina e fundir a 1000 °C durante 1 h em forno mufla. Resfriar, dissolver em 100 mL de HNO_3 1:1 v/v e completar o volume para 1000 mL com água desionizada.

e) Preparo das Soluções Analíticas de Calibração**soluções em meio fundente**

Preparar as soluções analíticas de calibração pipetando alíquotas das soluções estoque de 1000 mg L^{-1} dos analitos e completar o volume com a solução do branco do fundente:

Al, Fe e Ca: 1,00; 2,00; 4,00 e $8,00 \text{ mg L}^{-1}$

f) Determinação dos constituintes em ICP OES com visão axial

A calibração do equipamento foi realizada utilizando os parâmetros instrumentais reportados na TABELA 5.10. Com o objetivo de diminuir o desgaste da tocha de quartzo, foi desativada a aceleração da bomba peristáltica entre uma medida e outra. Em contrapartida, houve um aumento no tempo de análise.

TABELA 5.10 - Parâmetros instrumentais para as medidas por ICP OES com visão axial

Rádio-freqüência do gerador (MHz)	40
Potência aplicada (kW)	1,2
Vazão do gás do plasma (L min^{-1})	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min^{-1})	2,25
Vazão do gás de nebulização (L min^{-1})	0,7
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,4
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Nebulizador	Ranhura em V
Linhas espectrais (nm)	Al I 237,313; Fe II 238,202; Ca II 393,367

5.4.4 - Vidro

Para a amostra de vidro foram efetuadas determinações utilizando soluções analíticas de calibração em meio ácido para todos os fundentes empregados usando-se soluções diluídas 1000 vezes (Apêndice: TABELAS 23 e 24) e 10.000 vezes (Apêndice: TABELA 25), com objetivo de obter melhores percentuais de recuperação para os constituintes majoritários. Apenas para o fundente $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ foram realizadas determinações com soluções analíticas de calibração preparadas contendo elementos da matriz (Apêndice: TABELA 26).

Examinando-se essas TABELAS, observa-se que tal como visto para a bauxita e o refratário, os constituintes do vidro também apresentaram percentuais de recuperação adequados para um maior número de fundentes em condições robustas de operação. Particularmente para o $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, pode-se verificar percentuais de recuperação adequados para a maioria dos constituintes em ambas condições de excitação do plasma para soluções diluídas 1000 vezes, exceto para Al, K e Sr. Para esses elementos erros positivos de até 62 % ocorreram para o K, assim como erros negativos de até 28 % para o Al.

Para o Fe, o melhor percentual de recuperação foi obtido para soluções analíticas diluídas 1000 vezes, em condições não robustas, a partir de soluções analíticas de calibração preparadas em meio fundente (100 ± 5 %). O Ba também apresentou um percentual de recuperação de 98 ± 2 % em condições não robustas de operação para o fator de diluição de 10.000 vezes (Apêndice: TABELA 26). No entanto, é possível determinar todos os constituintes em uma mesma condição experimental com percentuais de recuperação aceitáveis (TABELA 5.11).

TABELA 5.11 - Análise química de vidro (SRM 1412) digerido com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1:10 m/m). Determinações realizadas em condições não robustas de operação e soluções analíticas de calibração em meio fundente para o fator de diluição de 1000 e 10.000 vezes.

Constituinte λ / nm	Teores Certificados** % m/m	Recuperação* (10.000 vezes) %	Recuperação* (1000 vezes) %
SiO_2 I 251,610	$42,38 \pm 0,18$	100 ± 1	95 ± 2
Al_2O_3 I 237,313	$7,52 \pm 0,24$	94 ± 2	92 ± 2
Fe_2O_3 II 238,204	(0,031)	-	100 ± 5
BaO II 493,406	$4,67 \pm 0,16$	98 ± 2	93 ± 1
CaO II 393,368	$4,53 \pm 0,10$	98 ± 2	103 ± 1
MgO I 285,212	(4,69)	103 ± 1	106 ± 1
CdO I 228,802	$4,38 \pm 0,08$	94 ± 1	97 ± 2
PbO I 217,000	$4,40 \pm 0,17$	94 ± 2	91 ± 2
Na_2O I 589,592	$4,69 \pm 0,07$	93 ± 2	93 ± 1
K_2O I 766,483	$4,14 \pm 0,10$	111 ± 2	96 ± 2
SrO II 421,552	$4,55 \pm 0,09$	89 ± 1	91 ± 1
ZnO II 206,201	$4,48 \pm 0,12$	98 ± 2	99 ± 1

Nota: () não certificado;

* Análise em triplicata (n=3); percentual de recuperação médio \pm coeficiente de variação

** Teores certificados \pm incerteza estimada (análise realizada por XRF).

Neste item será apresentado o procedimento otimizado para o preparo de amostras de vidro por fusão e determinação dos constituintes de interesse em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial. As condições experimentais estabelecidas são adequadas às determinações de até 50 % (m/m) de SiO_2 , 15% (m/m) de Al_2O_3 , CaO, MgO, SrO, Na_2O , K_2O , BaO, ZnO, PbO e CdO, e de até 2,8 % (m/m) de Fe_2O_3 .

5.4.4.1 - Procedimento de Análise

- a) **Preparo da amostra:** A amostra deve ser moída em almofariz de ágata ou moinho de bolas de forma a obter um pó finamente dividido, capaz de passar em peneira de no mínimo 140 mesh (106 μm). Após essa etapa, a amostra deve ser seca em estufa à temperatura de 110 °C durante 1 h e resfriada em dessecador.

b) Método de digestão: Pesar, em triplicata, 0,1 g amostra + 1,0 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ em cadinho de platina e levar ao forno mufla durante 1 h sob temperatura de 1000 °C. Esfriar, retirar a massa fundida do cadinho e transferir para copo béquer. Adicionar 10 mL de HNO_3 1:1 v/v e agitar com agitador magnético. Caso não dissolva, levar ao aquecimento em banho de areia por alguns minutos. Evitar que ocorra evaporação excessiva da solução pois isto poderá provocar cristalização do fundente. Após a dissolução completa, resfriar a temperatura ambiente e diluir para balão volumétrico de 100 mL com água desionizada.

c) Branco Analítico: Pesar 1,0 g do fundente e submetê-lo ao mesmo procedimento das amostras.

d) Preparo da solução do branco do fundente para as soluções analíticas de calibração

Pesar 10 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ em cadinho de platina e fundir a temperatura de 1000 °C durante 1 h em forno mufla. Resfriar, dissolver em 100 mL de HNO_3 1:1 v/v e completar o volume para 1000 mL com água desionizada.

**e) Preparo das Soluções Analíticas de Calibração
soluções em meio fundente**

Preparar as soluções analíticas de calibração pipetando alíquotas das soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ dos analitos e completar o volume com a solução do branco do fundente:

Si: 100; 150; 200 e 250 mg L⁻¹

Al, Ca, Mg, Sr, Na, K, Li, Ba, Zn, Pb, Cd e Fe: 10,0; 20,0; 40,0 e 80,0 mg L⁻¹

Fe: 0,250; 0,500; 1,00 e 2,00 mg L⁻¹

f) Determinação dos constituintes em ICP OES com visão axial

A calibração do equipamento foi realizada utilizando os parâmetros instrumentais reportados na TABELA 5.12. Com o objetivo de diminuir o desgaste da tocha de quartzo, foi desativada a aceleração da bomba peristáltica entre uma medida e outra. Em contrapartida, houve um aumento no tempo de análise.

TABELA 5.12 - Parâmetros instrumentais para as medidas por ICP OES com visão axial

Rádio-freqüência do gerador (MHz)	40
Potência aplicada (kW)	0,9
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	2,25
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,7
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,4
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Nebulizador	Ranhura em V
Linhas espectrais (nm)	Al I 237,313; Fe II 238,202; Ca II 393,367; Cd II 228,802 Ba II 493,406; Mg II 285,212; Si I 251,430; K I 766,482;; Zn II 206,201; Pb I 217,000; Na I 589,592; Sr II 421,552

Considerando todos os experimentos efetuados, pode-se concluir que o plasma com visão axial teve um desempenho adequado para as amostras digeridas por fusão. A utilização de condições robustas de operação gerou resultados ligeiramente melhores quando comparados aos obtidos em condições não robustas. Um ponto importante a ser destacado, além da potência de rádio-freqüência aplicada e vazão do gás de nebulização utilizados nos estudos, é o diâmetro interno do tubo central da tocha de quartzo de 2,4 mm, que segundo Mermet et al.⁷⁶, é adequado quando se deseja obter um maior tempo de residência dos analitos no plasma, o que resulta em maior eficiência de transferência de energia do plasma para os analitos. A combinação desses

parâmetros permitiu a determinação quantitativa de constituintes maiores e menores dos materiais estudados, apesar da presença de elevadas concentrações de EIEs provenientes dos fundentes. O bom desempenho é observado tanto para elementos presentes em menores teores como a maioria dos constituintes da bauxita, quanto para constituintes presentes em teores maiores nas amostras de vidro. Cabe ressaltar ainda que no caso desse último material, a digestão por fusão é bastante atraente quando se deseja determinar Si e não se dispõe de ferramentas como forno de microondas com frascos fechados. A fusão proporciona a possibilidade de determinar todos os constituintes em uma mesma solução da amostra com percentuais de recuperação aceitáveis para a faixa de concentração de 0,02 % m/m de Fe até 19,8 % m/m para o Si.

Outro aspecto importante dos procedimentos propostos, é quanto à reprodutibilidade das medidas em dias distintos. Não foram observadas variações significativas nos valores obtidos para os materiais certificados mesmo para soluções preparadas em um período de 30 dias. Cabe ressaltar ainda, que durante as análises, recomenda-se a verificação da calibração a cada 20 soluções medidas.

Finalmente, pode-se dizer que, considerando-se todas as etapas dos procedimentos propostos, o processo de digestão das amostras é o mais moroso e susceptível a erros, devido às várias operações envolvidas na fusão. Portanto, cuidado especial deve ser dedicado principalmente à dissolução do bolo fundente que, dependendo da temperatura da solução e quantidade de ácido, poderá implicar em cristalização do fundente, o que inviabilizaria as medidas dos constituintes de interesse em ICP OES com configuração axial.

CONCLUSÃO

6.0 – CONCLUSÃO

Apesar da complexidade dos materiais estudados e respectivos meios nos quais as medidas no ICP OES com configuração axial foram realizadas, os resultados foram adequados para todos os materiais estudados. Além disso, não foram observados severos efeitos matriciais tanto para CR como CNR (percentuais de recuperação 100 ± 20 % para elementos menores em e 100 ± 10 % para elementos maiores). Deve-se ressaltar que para a obtenção das condições de excitação empregadas, variou-se apenas a potência de rádio-freqüência aplicada, mantendo-se inalterada a vazão de nebulização. Dessa forma, o tempo de residência das espécies no plasma foi constante, favorecendo as medidas em condições não robustas de operação. Além disso, utilizou-se uma tocha de quartzo com tubo central de 2,4 mm de diâmetro interno, que por sua vez possibilitou uma maior estabilidade na transferência de energia do plasma para as espécies de interesse.^{70,75} Dessa forma, a combinação de condições experimentais ótimas, é de fundamental importância quando se deseja determinar constituintes em amostras complexas como materiais cerâmicos ou geológicos, que em muitos casos, somente são digeridos adequadamente aplicando-se procedimentos de fusão.

Quando a razão Mg II / Mg I foi monitorada, observou-se que para condições robustas a razão é maior que 8 (ideal para plasmas axiais)⁴² e se mantém independente da concentração de sólidos totais dissolvidos. A diminuição da razão Mg II / Mg I sob CNR pode ser explicada por mudanças na geração do aerossol e transporte e, ainda, condições de excitação do plasma. O comportamento previsto na literatura para condições não robustas também é obedecido não apresentando diferenças significativas quando se variou a concentração de sólidos totais dissolvidos. Esses resultados possibilitam supor que as condições de excitação do plasma não foram afetadas mesmo diante da introdução de soluções mais concentradas dos fundentes utilizados (1,1 % m/m).

Outra observação importante é que, para a maioria das amostras estudadas, é possível realizar as determinações a partir de soluções analíticas de calibração preparadas em meio ácido, visto que a exatidão não foi significativamente alterada. Além disso, os limites de detecção não sofreram degradação significativa em CR de operação, apesar de observar uma sensível diminuição da faixa linear de calibração.

Não foi observada deposição significativa de sais provenientes da matriz da amostra na tocha de quartzo em configuração axial frente à introdução de soluções contendo até 1,1 % m/v de sólidos dissolvidos, visto que se desativou o aumento da velocidade de rotação da bomba peristáltica entre as análises e aumentou-se a vazão do gás auxiliar para 2,25 L min⁻¹. Essas estratégias diminuiram o desgaste da tocha de quartzo, apesar de causar um aumento no tempo de análise. No entanto, quando soluções contendo 2,2 % m/m de sólidos totais dissolvidos foram introduzidas, a tocha foi acentuadamente desgastada em um período de apenas 4 h de trabalho. Apesar disso, não ocorreu nenhum efeito drástico sobre a interface. A forma de remoção da zona fria do plasma utilizada nesse equipamento foi eficiente diante das condições e soluções estudadas, possibilitando concluir que o plasma axial é adequado para a determinação de constituintes menores e maiores em materiais cerâmicos digeridos por fusão, desde que sejam respeitadas as condições ideais para cada material, elemento e respectiva faixa de concentração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. INGLE, J.D.; CROUCH, S.R., Spectrochemical Analysis. Prentice Hall, New Jersey, EUA, 1988
2. SUHR, N.H.; INGAMELS C.O. "Solution for analysis of silicates". *Anal. Chem.*, **38** (6): 730, 1966.
3. HOENING, M.; KERSABIEC, A.M. "Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: present status". *Spectrochim. Acta B*, **51**: 1297, 1996.
4. TSOLAKIDOU, A.; GARRGÓS, J.B.; KILIKOGLU, V. "Assessment of dissolution techniques for the analysis of ceramic samples by plasma spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **474**: 177, 2002.
5. STEPAN, M.; MUSIL, P.; POUSSSEL, E.; MERMET, J.M. "Matrix-Induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **56**: 443, 2001.
6. GREENFILED, S.; JONES, I.L.; BERRY, C.T. "High-pressure plasmas as spectroscopy emission sources". *Analyst*, **89**: 713, 1964
7. WENDT, R.H.; FASSEL, V.A. "Induction-coupled plasma spectrometry excitation source". *Anal. Chem.* **37**: 920, 1965.
8. BRENNER, I.B.; ZANDER, A.T. "Axially and radially viewed inductively coupled plasmas – a critical review". *Spectrochim. Acta B*, **55**: 1195, 2000.
9. TOTLAND, M.; JARVIS, I.; JARVIS, K.E. "An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry". *Chem. Geol.*, **95**: 35, 1992.
10. RAMSEY, M.H.; POTTS, P.J.; WEBB, P.C.; WATKINS, P.; WATSON, J.S.; COLES, B.J. "An objective assessment of analytical method precision: comparison of ICP-AES and XRF for the analysis of silicates rocks". *Chem. Geol.*, **124**: 1, 1995.
11. MANN, S.; GEILENBERG, D.; BROEKAERT, J.A.C.; JANSEN, M. "Digestion Methods for advanced ceramic material and subsequent determination of silicon and boron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**: 975, 1997

12. MURTHY, D.S.R.; GOMATHY, B.; BOSE, R.; RANGASWAMY, R. "A rapid method for the chemical characterization of ilmenites using ICP-OES". *Atom. Spectrosc.*, **19**(1): 14, 1998.
13. BANBA, T.; HAGIYA, H.; TAMURA, Y.; SENOO, M.; YONEZAWA, C.; CARTER, P.B. "Chemical analysis of high-level radioactive waste glass by ICP-AES". *Anal. Sci.*, **14**: 389, 1998.
14. PAAMA, L.; PITKÄNEN, I.; PERÄMÄKI, P. "Analysis of archaeological samples and local clays using ICP-AES, TG-DTG and FTIR techniques". *Talanta*, **51**: 349, 2000.
15. KRUG, F.J. Métodos de Decomposição de Amostras. CENA-USP, Piracicaba, 1999.
16. ANDERSON R. Sample Pretreatment and Separation. Analytical Chemistry by Open Learning. Chichester, John Wiley, 1991.
17. SULCEK, Z.; POVONDRA, P. Methods of Decomposition in Inorganic Analysis. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 1992.
18. CLAISSE, F. Glass Disks and Solutions by Fusion in Borates for Users of Claisse Fluxers, Canada, Corporation Scientifique Claisse Inc., 1995.
19. SHELL, H.R. "Possible loss of iron during sodium carbonate fusion of silicates and rocks". *Anal. Chem.*, **26** (3): 591, 1954.
20. BURMAN, J.O.; PONTER C.; BOSTROM, K. "Metaborate digestion procedure for inductively coupled plasma-optical emission spectrometry". *Anal. Chem.* **50**: 679, 1978.
21. UCHIDA, S.; TAGAMI, K.; TABELI, K. "Comparison of alkaline fusion and acid digestion methods for the determination of rhenium in rock and soil samples by ICP-MS". *Anal. Chim. Acta.*, **535**: 317, 2005
22. WANG, Z.; NI, Z.; QIU, D.; TAO, G.; YANG, P. "Determination of impurities in titanium nitrite by slurry introduction axial viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B.*, **60**: 361, 2005.

-
23. PANTEEVA, S.V.; GLADKOCHOUB, D.P.; DONSKAYA, T.V.; MARKOVA, V.V.; SANDIMIROVA, G.P. "Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion". *Spectrochim. Acta Part B*, **58**: 341, 2003
24. MEDVED, J.; STRESKO, V.; KUBOVÁ, J. "Efficiency of decomposition procedures for the determination of some elements in soils by atomic spectroscopic methods". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360**: 219, 1998.
25. WANG, Z.; NI, Z.; QIU, D.; TAO G.; YANG, P. "Characterization of stability of ceramic suspension for slurry introduction in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and application to aluminium nitride analysis". *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**: 315, 2005.
26. WATANABE, M.; HORIKI, A.; UCHIDA, T. "Contamination-free decomposition of zirconium oxide for the determination of ultra-trace silicon by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry". *Anal. Chim. Acta.*, **416**: 117, 2000.
27. WALSH, J.N. "Use of multiple internal standards for high-precision, routine analysis of geological samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry". *Chem. Geol.* **95**: 113, 1992.
28. BRENNER, I.B.; VATS, S.; ZANDER, A.T. "A new CCD axially viewed ICP atomic emission spectrometer for simultaneous multi-elements geoanalysis. Determination of major and minor elements in silicate rocks". *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**:1231,1999.
29. ZHOU, L.; CHAO, T.T.; MEIER, A.L. "Determination of total tin in geological materials by electrothermal atomic absorption spectrometry using a tungsten-impregnated graphite furnace". *Talanta*, **31**:73,1984
30. PAPADOPOULOU, D.N.; ZACHARIADIS, G.A.; ANTHEMIDIS, A.N.; TSIRLIGANIS, N.C.; STRATIS, J.A., "Microwave-assisted versus conventional decomposition procedures applied to a ceramic potsherd standard reference material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **505**:173, 2004.
31. JARVIS, K.E.; WILLIAMS, J.G.; GIBSON, B.C.H.; TEMMERMAN, E.; CUYPER, C.D. "Rapid and accurate determination of manganese in washing powders using alkali fusion and inductively coupled plasma techniques". *Analyst*, **121**: 1929, 1996.

-
32. NAVARRO, M.S.; ULBRICH, H.H.G.J.; ANDRADE, S.; JANASI, V.A. "Adaptation of ICP-OES routine determination techniques for the analysis of rare earth elements by chromatographic separation in geologic materials: tests with reference materials and granitic rocks". *J. Alloys Comp.*, **344**: 40, 2002.
33. ANIL, G.; RAMANAJI, M.; REDDY, M.R.P.; KUMAR, A.; PRASKASH, T.L.; SETHI, V.C. "ICP-OES determination of Ta, Nb, Fe, Ti, Sn, Mn and W in indian tantalite-niobate ore concentrate using microwave digestion". *Atom. Spectrosc.*, **23**(1): 32, 2002.
34. YOSHIKUNI, N. "Novel rapid decomposition and dissolution method for silicates using a mixed potassium metaborate/potassium carbonate flux". *Talanta*, **43**: 1949, 1996.
35. KOHL, F.; JAKUBOWSKI, N.; BRANDT, R.; PILGER, C. "New strategies for trace of ZrO₂, SiC and Al₂O₃ ceramic powders". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359**: 317, 1997.
36. NICKEL, H.; BROEKAERT, J.A.C. "Some topical applications of plasma atomic spectrochemical methods for the analysis of ceramic powders". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**: 145, 1999.
37. A Handbook of Microwave Fusion Preparation Methods – CEM Corporation, USA, 1995.
38. JACINTHO A. O.; FIGUEIREDO, B.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E. A. G.; KRUG, F.J.; GINÉ-ROSIAS, M.F.; ARAÚJO, M. C. U.; PEREIRA, N. M.; BRUNS, R.E. *Análise Química de Rochas por ICP-AES*. Editora da Unicamp, 1985.
39. MERMET, J.M.; POUSSEL, E. "ICP emission spectrometers: analytical figures of merits". *Appl. Spectrosc.*, **49**: 1, 1995.
40. KOLA, H.; PERAMAKI, P. "The study of the selection of emission line and plasma operating conditions for efficient internal standardization in inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **58**: 231, 2004.
41. NOBREGA, J.A. *Curso em análise química preparo de amostras para técnicas espectroanalíticas*, Varian, 2002.

-
42. MERMET, J.M. "Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics". *Anal. Chem. Acta*, **250**: 85, 1991.
43. SILVA, J.C.J.; BACCAN, N.; NOBREGA, J.A. "Analytical performance of an inductively coupled plasma optical emission spectrometry with dual view configuration". *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**(2): 310, 2003.
44. TREVIZAN, L.C.; VIEIRA, E.C.; NOGUEIRA, A.R.A.; NÓBREGA, J.A. "Use of factorial design for evaluation of plasma conditions and comparison of two liquid sample introduction systems for an axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometer". *Spectrochim. Acta B*, **60**:575, 2005
45. DENNAUD, J.; HOWES, A.; POUSSEL, E.; MERMET, J.M. "Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers". *Spectrochim. Acta B*, **56**: 101, 2001.
46. RAMSEY, M.H.; COLES, B.J. "Strategies of multielement calibration for maximizing the accuracy of geochemical analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry". *Chem. Geol.*, **95**:99, 1992.
47. SILVA, F.V.; TREVIZAN, L.C.; SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A.R.A.; NOBREGA, J.A. "Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations". *Spectrochim. Acta B*, **57**: 1905, 2002
48. BLADES, M.W.; HORLICK, G. "Interference from easily ionizable element matrices in inductively coupled plasma emission spectrometry – a spatial study". *Spectrochim. Acta B*, **36**(9): 881, 1981.
49. DUBUISSON, C.; POUSSEL, E.; TODOLI, J.L.; MERMET, J.M. "Effect of sodium during the aerosol transport and filtering in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **53**: 593, 1998.
50. BRENNER, I.B.; MARCHAND, A.L.; DARAED, C.; CHAUVET, L. "Compensation of Ca and Na interference effects in axially and radially viewed inductively coupled plasmas". *Microchem. J.* **63**:344, 1999.

-
51. TODOLÍ, J.L.; MERMET, J.M. "Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction". *Spectrochim. Acta B*, **54**: 895, 1999.
52. IGLÉSIAS, M.; VACULOVIC, T.; STUDYNKOVA, J.; POUSSEL, E.; MERMET, J.M. "Influence of operating conditions and the optical transition on non-spectral matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **59**: 1841, 2004
53. ABOLLINO, O.; BRAGLIA, M.; CONTARDI, C.; DAI, G.; MENTASTI, E.; MOSSO, S.; SARZANINI, C. "Optical fibres: atomic spectroscopy methods for the determination of fluoride glasses composition". *Anal. Chim. Acta*, **383**: 243, 1999.
54. TSOLAKIDOU, A.; KILIKOGLU, V. "Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and X-ray fluorescence". *Anal. Bional. Chem.*, **374**: 566, 2002.
55. TODOLI, J. L.; GRAS, L.; HERNANDIS, V.; MORA, J. "Elemental matrix effects in ICP-AES". *J. Anal. At. Spectrom.* **17**: 142, 2002
56. NAVARRO, M.S.; ULBRICH, H.H.G.J.; ANDRADE, S.; JANASI, V.A. "Adaptation of ICP-OES routine determination technique for the analysis of rare earth elements by chromatographic separation in geologic materials: tests with reference and granitic rocks". *J. Alloys Comp.*, **344**:40, 2002.
57. TOTLAND, M.M.; JARVIS, I.; JARVIS, K.I. "Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS". *Chem. Geol.*, **124**: 21, 1995.
58. YOSHINAGA, J.; NAKAMA, A.; TAKATA, K. "Determination of total tin in sediment reference materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after alkali fusion." *Analyst*, **124**: 257, 1999.
59. JARVIS, I; JARVIS, K. E.. "Plasma spectrometry in earth sciences: techniques, applications and future trends". *Chem. Geol.*, **95**:1, 1992.

-
- 60.IVALDI, J.C.; TYSON, J.F. "Performance evaluation of axially viewed horizontal inductively coupled plasma for optical emission spectrometry". *Spectrochim. Acta. B*, **50**: 1207, 1995.
- 61.SILVA, J.C.J.; SANTOS, D.M.; CADORE, S.; NÓBREGA, J.A.; BACCAN, N. "Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axial configuration: interfaces with end-on gas and shear gas". *Microchem. J.*, **77**: 185, 2004.
- 62.TREVIZAN, L.C.; NÓBREGA, J.A. "An overview of applications using inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration". *J. Braz. Chem. Soc.* **18**: 678, 2007.
- 63.SILVA, C.S.; BLANCO, T.; NÓBREGA, J.A. "Analysis of cement slurries by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing". *Spectrochim. Acta B*, **57**: 29, 2002.
- 64.VÄISÄNEN, A.; ILANDER, A. "Optimization of operating conditions of axially and radially viewed plasmas for the determination of trace element concentration from ultrasound-assisted digests of soil samples contaminated by lead pellets". *Anal. Chim. Acta*, **570**: 93, 2006.
- 65.SHARP, B.L. "Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review: Part 1. Nebulisers". *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**:613, 1988.
- 66.MORA, J.; MAESTRE, S.; HERNADIS, V.; TODOLI, J. L. "Liquid-sample introduction in plasma spectrometry". *Trends Anal. Chem.*, **22**: 123, 2003.
- 67.CIENFUEGOS, F. *Estatística Aplicada ao Laboratório*. Rio de Janeiro, Interciências, 2005.
- 68.CARRÉ, M.; EXCOFFIER, S.; MERMET, J. M. "A study of the relation between the limit of detection and the limit of quantitation in inductively coupled plasma spectrochemistry". *Spectrochim. Acta B*, **52**:2043, 1997.
- 69.MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D. W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*. New York, VCH Publisher, 1992.

-
70. CHAUSSEAU, M.; POUSSEL, E.; MERMET, J.M. "Self-absorption effects in radially and axially viewed inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry – the key role of the operating conditions". *Fresenius J. Anal. Chem.* **370**: 341, 2001.
71. PINHO, J. S. A.; LUNA, A. A linearidade das curvas de calibração: uso e abuso do coeficiente de correlação. ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 14^o., 07 a 11 de Outubro de 2007, João Pessoa – PB – Resumos – Trabalho de Quimiometria – QM011.
72. TODOLLI, J.L.; GRAS, L.; HERNANDIS, V.; MORA, J. "Elemental matrix effects in ICP AES". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 142, 2002.
73. DUBUISSON, C.; POUSSEL, E.; MERMET, J.M. "Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in terms of signal-to-background ratio and matrix effects." *J. Anal. At. Spectrom.* **12**: 281, 1997.
74. DUBUISSON, C.; POUSSEL, E.; MERMET, J.M. "Comparison of ionic line-based internal standardization with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry to compensate for sodium effects on accuracy". *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**: 1265, 1998.
75. BRENNER, I.B.; ZANDER, A.; COLE, M.; WISEMAN, A. "Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasmas for multi-element analysis: effect of sodium and calcium". *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** : 897, 1997.
76. MERMET, J.M. "Ionic to atomic line intensity ratio and residence time in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry" *Spectrochim Acta B*, **44**:1109, 1998
77. SANTOS, M. A. P.; COSTA, C. A. "Moagem de pós de carvão de silício em moinho planetário." *Cerâmica*, **51**:392, 2006.

APÊNDICES

TABELA 1 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições não robustas - fator de diluição 500 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento		Condições Não Robustas				
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
λ / nm		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	76±5	91 ± 2	83 ± 1	87 ± 6	76 ± 6
	251,610	77±3	91 ± 2	83 ± 1	87 ± 6	76 ± 7
	288,158	76±3	91 ± 2	83 ± 1	87 ± 6	75 ± 6
Al	167,017	43±1	65 ± 1	61 ± 2	67 ± 3	56 ± 1
	237,313	77±3	89 ± 1	86 ± 1	80 ± 4	76 ± 6
	396,153	67±2	77 ± 1	74,4 ± 0,1	73 ± 3	65 ± 5
Ca	393,368	79±1	100 ± 3	90,6 ± 0,5	91 ± 2	67 ± 4
	396,846	78±3	100 ± 3	89,9 ± 0,2	91 ± 2	68 ± 4
	422,673	67±8	88 ± 3	79,1 ± 0,2	80 ± 6	60 ± 4
Mg	279,553	95±3	98 ± 3	95 ± 2	99 ± 9	76 ± 3
	280,270	87±2	95 ± 2	89 ± 2	93 ± 5	72 ± 3
	285,212	100±5	98 ± 2	94 ± 1	93 ± 6	80 ± 3
Cr	205,560	76±5	88 ± 13	73 ± 3	67 ± 5	51 ± 4
	206,159	74±3	88 ± 8	73 ± 3	80 ± 6	41 ± 5
	267,716	58±5	63 ± 11	60 ± 4	67 ± 4	56 ± 3
Mn	257,610	62±3	87 ± 2	79 ± 3	83 ± 8	68 ± 4
	259,372	64±2	89 ± 1	80 ± 2	86 ± 7	68 ± 5
	279,481	63±1	88 ± 1	82 ± 2	84 ± 7	72 ± 6
V	292,402	67±4	76,7± 0,5	73 ± 2	85 ± 9	63 ± 7
	309,309	-	-	-	-	-
	311,838	60±3	71 ± 3	67 ± 1	82 ± 9	58 ± 8
K	766,483	98±5	113 ± 3	114 ± 4	119 ± 4	103 ± 3
	769,886	-	-	-	-	97 ± 2
Zn	202,548	-	90 ± 3	-	-	-
	206,201	-	74 ± 17	-	-	-
	213,857	-	102 ± 3	-	40 ± 15	-
Zr	339,198	89±1	98 ± 1	96 ± 2	103 ± 3	81 ± 1
	343,823	89±1	98 ± 1	96 ± 2	102 ± 3	80 ± 2
	349,620	89±2	99 ± 1	96 ± 2	102 ± 3	81 ± 2
S	180,669	61±5	44 ± 3	63,3 ± 0,2	-	74 ± 4
	181,972	68±2	54 ± 2	57 ± 4	-	67 ± 3
	182,562	-	-	-	-	-
P	177,434	60±2	83 ± 2	89 ± 2	100 ± 8	59 ± 1
	178,222	72±3	89 ± 7	49 ± 3	51 ± 8	80 ± 7
	213,618	56±4	72 ± 1	73 ± 2	55 ± 6	65 ± 5
Fe	234,350	62±1	77 ± 2	70 ± 2	73 ± 1	60 ± 3
	238,204	63±1	77 ± 2	71 ± 2	73 ± 1	60 ± 3
	259,940	64±2	78 ± 2	72 ± 2	72 ± 1	61 ± 3
Ti	334,940	71±3	81 ± 1	76 ± 1	79 ± 6	66 ± 5
	336,121	70±3	81 ± 1	75 ± 1	78 ± 6	65 ± 5
	337,277	71±3	82 ± 1	76,2 ± 0,1	79 ± 4	66 ± 5

TABELA 2 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições robustas - fator de diluição 500 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento		Condições Robustas				
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
λ / nm		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	73 ± 7	89 ± 2	86 ± 4	86 ± 4	86 ± 5
	251,610	76 ± 7	93,0 ± 0,5	90 ± 4	88 ± 4	89 ± 5
	288,158	73 ± 6	88 ± 1	87 ± 4	85 ± 4	85 ± 3
Al	167,017	-	-	-	-	-
	237,313	84 ± 1	91 ± 1	88 ± 1	81,5 ± 0,1	74 ± 1
	396,153	78 ± 1	84 ± 1	81 ± 1	77,4 ± 0,5	69 ± 1
Fe	234,350	66 ± 1	77 ± 2	73 ± 2	74 ± 1	62 ± 2
	238,204	66 ± 1	78 ± 2	73 ± 1	75 ± 1	63 ± 1
	259,940	66 ± 1	77 ± 2	73 ± 2	75 ± 1	63 ± 1
Ti	334,940	76 ± 2	86 ± 1	79 ± 1	83 ± 1	85 ± 5
	336,121	75 ± 2	84 ± 1	78 ± 1	82 ± 6	84 ± 5
	337,277	71 ± 2	81 ± 1	75 ± 1	80 ± 1	82 ± 2
Ca	393,368	91 ± 2	100 ± 7	97 ± 1	92 ± 2	76 ± 1
	396,846	82 ± 1	94 ± 6	91 ± 1	87 ± 1	75 ± 1
	422,673	78 ± 2	82 ± 6	87 ± 1	80 ± 3	66 ± 2
Mg	279,553	100 ± 3	99 ± 2	98 ± 2	98 ± 6	100 ± 6
	280,270	96 ± 3	98 ± 2	92 ± 1	97 ± 5	100 ± 6
	285,212	108 ± 4	101 ± 1	99 ± 1	95 ± 1	99 ± 6
Cr	205,560	71 ± 1	38 ± 2	73 ± 2	80 ± 6	59 ± 1
	206,159	72 ± 1	47 ± 1	73 ± 2	81 ± 4	49 ± 2
	267,716	63 ± 1	49 ± 1	64 ± 1	70 ± 4	59 ± 2
Mn	257,610	65,6 ± 0,6	87 ± 1	80 ± 2	82,5 ± 0,3	87 ± 6
	259,372	69 ± 1	90 ± 1	84 ± 2	86,1 ± 0,2	91 ± 6
	279,481	72 ± 1	92 ± 2	87 ± 2	81,2 ± 0,7	87 ± 6
V	292,402	70 ± 2	79 ± 16	77 ± 1	86 ± 10	88 ± 10
	309,309	-	-	-	-	-
	311,838	62 ± 2	80 ± 16	69 ± 1	78 ± 10	80 ± 10
K	766,483	111 ± 2	105 ± 1	127 ± 3	108 ± 4	92 ± 3
	769,886	-	-	-	102 ± 5	89 ± 2
Zn	202,548	-	-	-	-	-
	206,201	-	-	-	-	-
	213,857	-	-	-	-	-
Zr	339,198	93 ± 1	100 ± 4	96 ± 0	99,2 ± 0,8	102 ± 1
	343,823	94 ± 1	100 ± 4	95 ± 1	99,5 ± 0,6	102 ± 4
	349,620	77 ± 1	100 ± 4	96 ± 1	99 ± 1	102 ± 1
S	180,669	73 ± 3	57 ± 2	66 ± 40	67 ± 12	68 ± 12
	181,972	76 ± 1	52 ± 5	67 ± 5	64 ± 15	66 ± 15
	182,562	-	-	-	-	-
P	177,434	69 ± 1	30 ± 2	68 ± 6	81 ± 3	86 ± 3
	178,222	73 ± 1	28 ± 3	41 ± 2	69 ± 6	54 ± 3
	213,618	64 ± 3	27 ± 3	78 ± 4	82 ± 4	79 ± 4

TABELA 3 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições não robustas - fator de diluição 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento		Condições Não Robustas				
λ / nm		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	87 ± 6	100 ± 3	98,7 ± 0,5	87,1 ± 0,6	95 ± 1
	251,610	88 ± 6	101 ± 3	100,4 ± 0,3	88,7 ± 0,2	96 ± 1
	288,158	87 ± 6	101 ± 2	99,4 ± 0,1	88,4 ± 0,3	95,9 ± 0,1
Al	167,017	30,5 ± 0,4	41,8 ± 0,5	43 ± 1	48 ± 2	46,7 ± 0,2
	237,313	95 ± 1	101,6 ± 0,5	98 ± 2	84,7 ± 0,5	94,0 ± 0,1
	396,153	99 ± 1	104 ± 1	100 ± 1	87 ± 1	96 ± 1
Fe	234,350	74 ± 2	88 ± 1	82 ± 2	79,8 ± 0,4	82,1 ± 0,1
	238,204	78 ± 2	92 ± 1	85 ± 1	82,5 ± 0,1	84,9 ± 0,1
	259,940	79 ± 2	91 ± 1	84 ± 1	84 ± 1	85,1 ± 0,4
Ti	334,940	85 ± 2	95,8 ± 0,1	88,9 ± 1,5	87 ± 7	87,1 ± 0,5
	336,121	83 ± 2	93,6 ± 0,1	87,0 ± 1,5	85 ± 7	84,8 ± 0,5
	337,277	85 ± 1	92,8 ± 0,1	87,4 ± 0,7	86 ± 5	87,1 ± 0,1
Ca	393,368	77 ± 3	104 ± 5	101 ± 1	91 ± 8	97 ± 1
	396,846	86 ± 3	111 ± 6	102 ± 1	90 ± 8	100 ± 2
	422,673	84 ± 3	105 ± 6	108 ± 1	83 ± 8	103 ± 1
Mg	279,553	105 ± 1	108 ± 1	97 ± 4	100 ± 5	105 ± 2
	280,270	95 ± 1	109 ± 1	97 ± 4	101 ± 4	104 ± 4
	285,212	112 ± 1	115 ± 1	113 ± 4	111 ± 4	112 ± 4
Cr	205,560	77 ± 6	98 ± 9	90 ± 1	66 ± 7	55 ± 1
	206,159	83 ± 3	91 ± 6	83 ± 5	84 ± 6	62 ± 1
	267,716	75 ± 2	71 ± 6	65 ± 3	69 ± 5	78 ± 1
Mn	257,610	73 ± 1	97 ± 1	91,5 ± 0,4	92 ± 7	90 ± 1
	259,372	78 ± 1	101 ± 1	95,8 ± 0,7	96 ± 6	96,1 ± 0,3
	279,481	82 ± 1	103 ± 1	97,6 ± 0,6	89 ± 7	94 ± 1
V	292,402	79 ± 2	88 ± 1	86,9 ± 0,2	98 ± 6	82 ± 3
	309,309	-	-	-	-	-
	311,838	73 ± 2	83 ± 1	81,2 ± 0,1	90 ± 7	76 ± 3
K	766,483	112 ± 6	117 ± 2	112 ± 2	101 ± 6	120 ± 1
	769,886	-	-	-	99 ± 6	117 ± 2
	202,548	108 ± 17	-	-	-	270 ± 0,5
Zn	206,201	84 ± 19	-	-	-	280 ± 0,5
	213,857	84 ± 12	-	-	-	353 ± 0,5
	339,198	103 ± 4	99 ± 1	98,0 ± 0,3	98 ± 1	107 ± 1
Zr	343,823	105 ± 4	102 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	109 ± 1
	349,620	105 ± 4	102 ± 2	101 ± 1	100 ± 1	109 ± 1
	180,669	88 ± 4	55 ± 4	80 ± 1	64 ± 12	90,1 ± 0,1
S	181,972	80 ± 2	65 ± 1	78 ± 4	72 ± 10	92 ± 2
	182,562	-	-	-	-	-
	177,434	95 ± 5	72 ± 6	90,9 ± 0,5	108 ± 10	102 ± 6
P	178,222	35 ± 3	-	-	90 ± 5	136 ± 6
	213,618	66 ± 6	52 ± 3	77 ± 2	79 ± 7	85 ± 2

TABELA 4 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições robustas - fator de diluição 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Robustas				
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	83,1 ± 0,1	98 ± 2	97 ± 3	96 ± 2	94 ± 1
	251,610	84,5 ± 0,1	99 ± 2	99 ± 3	97 ± 1	93 ± 1
	288,158	82,5 ± 0,1	95 ± 2	94 ± 3	94 ± 1	93,0 ± 0,2
Al	167,017	23 ± 1	36 ± 2	40,0 ± 0,1	42 ± 1	41 ± 1
	237,313	94 ± 2	100 ± 2	99 ± 4	95,0 ± 0,5	93 ± 1
	396,153	90 ± 2	96 ± 2	94 ± 4	97,1 ± 0,2	89,0 ± 0,1
Fe	234,350	80 ± 2	91 ± 1	87 ± 4	90,5 ± 0,2	84 ± 1
	238,204	81 ± 2	93 ± 2	87 ± 4	90,5 ± 0,5	84 ± 1
	259,940	80 ± 2	93 ± 3	87 ± 3	90 ± 1	83 ± 1
Ti	334,940	88 ± 2	96 ± 1	90 ± 3	99 ± 7	88,2 ± 0,1
	336,121	87 ± 2	95 ± 1	90 ± 3	97 ± 7	86,1 ± 0,2
	337,277	85 ± 2	93 ± 1	87 ± 3	96 ± 7	85,0 ± 0,1
Ca	393,368	90 ± 1	94 ± 2	100 ± 5	104 ± 9	100 ± 8
	396,846	90 ± 1	94 ± 2	103 ± 5	106 ± 8	103 ± 7
	422,673	99,1 ± 0,5	100 ± 2	97 ± 3	91 ± 9	97 ± 8
Mg	279,553	100 ± 2	102 ± 1	113 ± 3	104 ± 5	95 ± 3
	280,270	93 ± 2	107 ± 1	104 ± 3	103 ± 5	99 ± 4
	285,212	97 ± 2	105 ± 1	103 ± 3	99 ± 5	104 ± 3
Cr	205,560	91 ± 2	82 ± 2	73 ± 3	99 ± 9	81 ± 1
	267,716	77 ± 1	62 ± 2	64 ± 5	83 ± 9	78,0 ± 0,5
	206,159	95 ± 1	99 ± 4	73 ± 3	98 ± 9	66 ± 1
Mn	257,610	85 ± 1	98 ± 1	94 ± 3	102 ± 7	90 ± 1
	259,372	91,5 ± 0,1	103,1 ± 0,1	99 ± 3	107 ± 7	95 ± 1
	279,481	97 ± 1	99 ± 1	97 ± 3	100 ± 7	93 ± 1
V	292,402	84 ± 4	87 ± 3	80,1 ± 0,5	103 ± 9	84 ± 4
	309,309	-	-	-	-	-
	311,838	80 ± 2	81 ± 2	78 ± 1	95 ± 8	76 ± 3
K	766,483	95 ± 4	112 ± 3	129 ± 7	117 ± 2	119 ± 1
	769,886	-	-	-	91 ± 6	112 ± 1
	202,548	54 ± 39	-	46 ± 19	55 ± 41	-
Zn	206,201	123 ± 14	-	93 ± 13	43 ± 9	-
	213,857	87 ± 22	-	74 ± 13	64 ± 16	-
	339,198	103 ± 3	100 ± 9	105 ± 6	111 ± 1	109 ± 1
Zr	343,823	106 ± 3	102 ± 9	108 ± 6	115 ± 1	112 ± 1
	349,620	106 ± 3	102 ± 9	106 ± 6	115 ± 1	112 ± 1
	180,669	97 ± 1	71 ± 5	82 ± 2	76 ± 13	90 ± 1
S	181,972	99 ± 4	90 ± 5	90 ± 5	86 ± 3	88 ± 7
	182,562	-	-	-	-	-
	177,434	83 ± 1	87 ± 10	84 ± 4	110 ± 6	111 ± 9
P	178,222	72 ± 2	81 ± 10	82 ± 4	90 ± 3	60 ± 6
	213,618	81 ± 3	88 ± 3	90 ± 3	103 ± 2	82 ± 4

TABELA 5 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições robustas e não robustas - fator de diluição de 10.000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Não Robustas			Condições Robustas		
		LiBO ₂ (%)	Li ₂ B ₄ O ₇ (%)	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇ (%)	LiBO ₂ (%)	Li ₂ B ₄ O ₇ (%)	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇ (%)
Si	250,689	90 ± 2	92 ± 1	91 ± 1	96 ± 1	100 ± 0	102 ± 1
	251,610	92 ± 2	93 ± 1	93 ± 1	96 ± 2	100 ± 1	102 ± 1
	288,158	91 ± 2	93 ± 1	92 ± 1	97 ± 2	101 ± 1	103 ± 1
Al	167,017	84,0± 0,1	90 ± 1	89 ± 1	88 ± 2	92 ± 1	93 ± 1
	237,313	90 ± 1	92,0±0,5	90 ± 1	97 ± 1	99 ± 1	99 ± 1
	396,153	87 ± 1	90,0 ± 0,4	88 ± 1	96 ± 1	98 ± 1	98 ± 1
Fe	234,350	83,9± 0,1	85,0 ± 0,1	84 ± 1	90,1±0,1	90 ± 1	89 ± 1
	238,204	87,0± 0,1	88,0 ± 0,1	87 ± 1	91 ± 1	90 ± 1	89 ± 1
	259,940	84,1± 0,1	86,5 ± 0,4	84,0 ± 0,3	90 ± 1	90 ± 1	89 ± 1
Ti	334,940	82 ± 3	79 ± 1	78 ± 1	89 ± 11	79,1 ± 0,1	79 ± 2
	336,121	78 ± 3	76 ± 1	74 ± 1	89 ± 11	79,1 ± 0,5	79 ± 2
	337,277	81 ± 2	79 ± 1	77 ± 1	87 ± 11	77 ± 1	78 ± 1

TABELA 6 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente em condições não robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Não Robustas				
		LiBO ₂ (%)	Li ₂ B ₄ O ₇ (%)	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇ (%)	Na ₂ B ₄ O ₇ (%)	Na ₂ B ₄ O ₇ +Na ₂ CO ₃ (%)
Si	250,689	73 ± 2	102 ± 1	90,1 ± 0,1	93 ± 4	93 ± 1
	251,610	75 ± 1	102 ± 1	92 ± 2	94 ± 3	93 ± 2
	288,158	72 ± 1	101 ± 1	89 ± 2	93 ± 4	90 ± 2
Al	167,017	-	-	-	-	-
	237,313	85 ± 3	104 ± 3	90 ± 3	100 ± 2	94 ± 3
	396,153	89 ± 2	103 ± 3	95 ± 2	102 ± 4	98 ± 3
Fe	234,350	75 ± 2	90 ± 2	83 ± 3	97 ± 3	90 ± 3
	238,204	80 ± 3	93 ± 2	87 ± 2	98 ± 3	90 ± 3
	259,940	78 ± 1	93 ± 2	86 ± 2	101 ± 4	93 ± 1
Ti	334,940	81 ± 4	97 ± 5	89 ± 6	93 ± 6	90 ± 2
	336,121	81 ± 4	96 ± 5	88 ± 6	93 ± 6	89 ± 2
	337,277	82 ± 4	98 ± 5	90 ± 6	94 ± 6	91 ± 2
Ca	393,368	98 ± 7	103 ± 1	101 ± 2	112 ± 9	98 ± 2
	396,846	101 ± 6	103 ± 1	100 ± 3	115 ± 8	101 ± 2
	422,673	96 ± 4	102 ± 3	83 ± 2	111 ± 9	95 ± 2
Mn	257,610	85 ± 2	96 ± 3	88 ± 1	96 ± 2	97 ± 1
	259,372	90 ± 1	98 ± 3	93 ± 1	104 ± 2	98 ± 1
	279,481	91 ± 3	92 ± 4	92 ± 2	97 ± 3	94 ± 3
Mg	279,553	99 ± 5	110 ± 1	100 ± 2	103 ± 6	95 ± 1
	280,270	92 ± 4	99 ± 1	110 ± 1	103 ± 6	96 ± 2
	285,212	95 ± 5	104 ± 1	111 ± 1	102 ± 6	92 ± 4
Cr	205,560	79 ± 4	102 ± 3	89 ± 5	63 ± 2	63 ± 1
	206,159	80 ± 3	112 ± 6	73 ± 3	66 ± 1	107 ± 11
	267,716	78 ± 1	97 ± 3	90 ± 4	55 ± 2	78 ± 1
V	292,402	80 ± 3	95 ± 3	88 ± 1	96 ± 2	89 ± 1
	309,309	-	-	-	-	-
	311,838	73 ± 2	88 ± 2	82 ± 1	91 ± 2	82 ± 1
K	766,483	93 ± 1	126 ± 4	120 ± 14	182 ± 15	107 ± 2
	769,886	-	-	-	182 ± 14	102 ± 2
Zn	202,548	34 ± 7	110 ± 7	60 ± 6	-	94 ± 3
	206,201	77 ± 45	120 ± 4	39 ± 18	-	49 ± 4
	213,857	34 ± 16	150 ± 8	93 ± 15	-	114 ± 3
Zr	339,198	129 ± 3	116 ± 4	105 ± 3	123 ± 1	114 ± 2
	343,823	132 ± 3	115 ± 4	104 ± 3	122 ± 1	112 ± 2
	349,620	129 ± 3	115 ± 4	105 ± 2	123 ± 1	112 ± 2
S	180,669	92 ± 2	69 ± 5	70 ± 6	76 ± 4	94 ± 2
	181,972	66 ± 14	60 ± 10	81 ± 9	68 ± 5	95 ± 1
	182,562	-	-	-	--	-
P	177,434	95 ± 7	73 ± 2	92 ± 1	84 ± 3	88 ± 4
	178,222	99 ± 1	76 ± 10	45 ± 12	73 ± 32	102 ± 7
	213,618	76 ± 4	73 ± 5	90 ± 6	67 ± 6	85 ± 1

TABELA 7 - Percentuais de recuperação para a bauxita (SRM 69b) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente condições robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Robustas				
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	100 ± 9	102 ± 4	86 ± 1	96 ± 4	95 ± 2
	251,610	99 ± 10	100 ± 3	85 ± 1	94 ± 4	94 ± 2
	288,158	99 ± 10	99 ± 4	87 ± 1	93 ± 4	95 ± 2
Al	167,017	-	151 ± 1	-	40 ± 1	-
	237,313	93 ± 2	108 ± 2	94 ± 4	102 ± 2	97 ± 3
	396,153	93 ± 2	103 ± 7	92 ± 4	101 ± 2	96 ± 2
Fe	234,350	104 ± 4	100 ± 3	89 ± 4	102 ± 3	95 ± 3
	238,204	105 ± 5	102 ± 3	89 ± 3	101 ± 2	94 ± 3
	259,940	104 ± 5	101 ± 3	88 ± 3	101 ± 2	94 ± 3
Ti	334,940	107 ± 4	106 ± 2	91 ± 5	98 ± 6	92 ± 4
	336,121	106 ± 4	105 ± 2	90 ± 5	96 ± 6	91 ± 4
	337,277	101 ± 4	100 ± 2	86 ± 5	95 ± 6	89 ± 4
Ca	393,368	95 ± 2	100 ± 2	99 ± 2	100 ± 14	99 ± 3
	396,846	97 ± 2	100 ± 2	98 ± 2	103 ± 13	102 ± 3
	422,673	92 ± 1	108 ± 4	85 ± 4	95 ± 12	90 ± 4
Mg	279,553	104 ± 1	106 ± 1	107 ± 2	104 ± 5	90 ± 4
	280,270	105 ± 4	102 ± 1	107 ± 1	108 ± 7	91 ± 4
	285,212	105 ± 4	106 ± 1	105 ± 2	116 ± 5	96 ± 4
Cr	205,560	110 ± 1	96 ± 3	92 ± 11	82 ± 6	97 ± 7
	206,159	90 ± 2	90 ± 1	93 ± 12	69 ± 1	88 ± 6
	267,716	108 ± 1	103 ± 3	87 ± 16	95 ± 7	100 ± 5
Mn	257,610	105 ± 4	102 ± 1	100 ± 1	101 ± 2	99 ± 2
	259,372	110 ± 5	109 ± 1	106 ± 1	105 ± 2	103 ± 2
	279,481	101 ± 5	100 ± 2	100 ± 1	100 ± 2	96 ± 1
V	292,402	107 ± 3	99 ± 1	88 ± 1	100 ± 4	92 ± 1
	309,309	-	-	-	-	-
	311,838	77 ± 1	94 ± 3	81 ± 1	95 ± 5	84 ± 1
K	766,483	96 ± 4	105 ± 1	111 ± 1	129 ± 20	122 ± 5
	769,886	-	-	-	131 ± 19	131 ± 9
Zn	202,548	-	-	61 ± 8	-	99 ± 2
	206,201	129 ± 40	109 ± 11	59 ± 10	-	82 ± 1
	213,857	-	95 ± 3	72 ± 5	-	89 ± 3
Zr	339,198	156 ± 1	121 ± 12	140 ± 6	126 ± 1	115 ± 5
	343,823	156 ± 1	122 ± 12	146 ± 2	130 ± 1	117 ± 5
	349,620	134 ± 4	124 ± 12	140 ± 6	130 ± 1	118 ± 5
S	180,669	109 ± 3	73 ± 4	80 ± 3	90 ± 2	93 ± 3
	181,972	101 ± 2	73 ± 1	79 ± 1	92 ± 8	93,0 ± 0,1
	182,562	-	-	-	-	-
P	177,434	88 ± 10	65 ± 8	99 ± 1	81 ± 4	85 ± 1
	178,222	99 ± 9	9 ± 19	73 ± 6	60 ± 3	30 ± 3
	213,618	97 ± 16	59 ± 6	94 ± 2	84 ± 3	79 ± 3

TABELA 8 - Balanço geral de todas as condições estudadas para a bauxita (SRM 69b) utilizando $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ como fundente, apresentando os melhores resultados ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento λ / nm	Dil500x – Soluções		Dil 1000x – Soluções		Dil 10000x – Soluções		Dil 1000x – Soluções		Dil 10000x – Soluções	
	Analíticas em Meio		Analíticas em Meio		Analíticas em Meio		Analíticas em Meio		Analíticas em Meio	
	Ácido		Ácido		Ácido		Fundente		Fundente	
	(%Recup.)		(%Recup.)		(%Recup.)		(%Recup.)		(%Recup.)	
	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR
Si (251,610)	93,0 ± 0,5	91 ± 2	99 ± 2	101 ± 3	100 ± 1	93 ± 1	100 ± 3	92 ± 2	100 ± 1	93 ± 1
Al (237,313)	91 ± 1	89 ± 1	100 ± 2	101,6±0,5	99 ± 1	92 ± 1	108 ± 2	95 ± 2	99 ± 1	92 ± 1
Fe (238,202)	78 ± 2	77 ± 2	93 ± 2	92 ± 1	90 ± 1	90 ± 1	102 ± 3	87 ± 2	90 ± 1	88,0 ± 0,1
Ti (334,937)	86 ± 1	81 ± 1	96 ± 1	95,8 ± 0,1	79 ± 1	79 ± 1	106 ± 2	89 ± 6	79 ± 2	79,3±0,51
Ca (393,367)	100 ± 7	100 ± 3	94 ± 2	104 ± 5	-	-	100 ± 2	103 ± 1	-	-
Mg (279,553)	99 ± 2	98 ± 3	102 ± 1	108 ± 1	-	-	106 ± 1	110 ± 1	-	-
Mn (279,949)	92 ± 2	88 ± 1	99 ± 1	103 ± 1	-	-	100 ± 2	92 ± 4	-	-
V (292,420)	79 ± 16	76,7 ± 0,5	87 ± 3	88 ± 1	-	-	99 ± 1	95 ± 3	-	-
K (766, 482)	105 ± 1	113 ± 3	112 ± 3	117 ± 2	-	-	105 ± 1	126 ± 4	-	-
Zn (213,857)	-	102 ± 3	-	-	-	-	95 ± 3	150 ± 8	-	-
Zr (339,200)	100 ± 1	98 ± 1	100 ± 9	99 ± 1	-	-	121 ± 12	116 ± 4	-	-
S (181,972)	52 ± 5	54 ± 2	90 ± 5	63 ± 3	-	-	73 ± 1	60 ± 10	-	-
P (177,433)	30 ± 2	83 ± 2	87 ± 10	72 ± 6	-	-	65 ± 8	73 ± 2	-	-
Cr (267,716)	47 ± 1	88 ± 8	99 ± 4	91 ± 6	-	-	90 ± 1	112 ± 6	-	-

TABELA 9 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições robustas - fator de diluição de 500 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Robustas				
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	80 ± 1	89 ± 7	88 ± 2	76 ± 7	70 ± 3
	251,610	77 ± 1	87 ± 10	85 ± 2	74 ± 7	69 ± 3
	288,158	79,5 ± 0,1	90 ± 3	87 ± 2	75 ± 7	70 ± 3
Al	167,017	-	-	-	-	-
	237,313	85 ± 4	92 ± 4	88 ± 1	80 ± 7	72 ± 4
	396,153	77 ± 3	83 ± 3	80 ± 2	74 ± 6	66 ± 3
Fe	234,350	44 ± 5	69 ± 5	74 ± 2	72 ± 8	72 ± 4
	238,204	48 ± 5	82 ± 5	77 ± 2	76 ± 8	71 ± 6
	259,940	47 ± 5	81 ± 5	79 ± 2	77 ± 6	72 ± 4
Ti	334,940	76 ± 4	83 ± 5	81 ± 1	79 ± 6	65 ± 4
	336,121	78 ± 4	86 ± 5	83 ± 1	81 ± 6	68 ± 4
	337,277	74 ± 4	83 ± 5	80 ± 1	78 ± 7	66 ± 4
Ca	393,368	90 ± 2	85 ± 10	95 ± 4	79 ± 8	60 ± 4
	396,846	84 ± 1	79 ± 9	99 ± 4	86 ± 6	66 ± 3
	422,673	60 ± 2	45 ± 7	77 ± 3	67 ± 6	46 ± 8
Mg	279,553	101 ± 4	111 ± 2	107 ± 1	97,0 ± 0,5	84 ± 3
	280,270	95 ± 4	103 ± 2	97,1 ± 0,5	92 ± 1	80 ± 3
	285,212	106 ± 4	111 ± 2	102 ± 1	94 ± 1	82 ± 4
P	177,434	72 ± 4	20 ± 11	81 ± 7	78,5 ± 6	72 ± 2
	178,222	77 ± 3	19 ± 8	43 ± 12	60,7 ± 6	65 ± 3
	213,618	63 ± 6	18 ± 11	98 ± 6	81,6 ± 6	66 ± 3
Sr	407,771	93 ± 7	107 ± 9	96 ± 3	95 ± 10	71 ± 6
	421,552	125 ± 5	140 ± 7	129 ± 1	128 ± 6	103 ± 4
	460,733	132 ± 4	143 ± 5	141 ± 1	129 ± 6	71 ± 17

TABELA 10 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições não robustas - fator de diluição de 500 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Não Robustas				
		LiBO_2 (%)	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (%)	$\text{LiBO}_2 +$ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (%)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (%)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 +$ Na_2CO_3 (%)
Si	250,689	75 ± 3	90 ± 8	83 ± 1	79 ± 6	69 ± 2
	251,610	74 ± 3	88 ± 7	82 ± 6	78 ± 6	68 ± 2
	288,158	73 ± 4	89 ± 8	82 ± 1	78 ± 6	67 ± 1
Al	167,017	37 ± 2	55 ± 0	52 ± 1	54 ± 3	46 ± 1
	237,313	79 ± 2	91 ± 4	84 ± 1	84 ± 4	72 ± 1
	396,153	66 ± 2	76 ± 4	71 ± 1	78 ± 5	61 ± 1
Fe	234,350	43 ± 2	75 ± 9	69 ± 1	77 ± 4	62 ± 3
	238,204	44 ± 2	76 ± 9	71 ± 1	77 ± 5	62 ± 3
	259,940	44 ± 2	76 ± 9	78 ± 4	78 ± 4	64 ± 3
Ti	334,940	72 ± 2	85 ± 6	82 ± 1	82 ± 3	64 ± 1
	336,121	72 ± 2	85 ± 6	$77,0 \pm 0,1$	81 ± 4	64 ± 1
	337,277	71 ± 1	84 ± 6	$77,5 \pm 0,1$	81 ± 4	63 ± 1
Ca	393,368	78 ± 8	96 ± 15	91 ± 4	77 ± 5	61 ± 1
	396,846	76 ± 3	98 ± 14	94 ± 4	82 ± 2	62 ± 1
	422,673	54 ± 5	81 ± 12	67 ± 1	68 ± 4	47 ± 1
Mg	279,553	90 ± 3	106 ± 3	93 ± 1	100 ± 2	75 ± 2
	280,270	87 ± 2	103 ± 3	$90,0 \pm 0,3$	96 ± 5	72 ± 1
	285,212	95 ± 2	109 ± 3	$98,9 \pm 0,4$	99 ± 6	83 ± 2
P	177,434	60 ± 6	95 ± 12	102 ± 3	102 ± 2	56 ± 2
	178,222	76 ± 2	108 ± 16	72 ± 3	50 ± 5	80 ± 10
	213,618	58 ± 4	76 ± 13	88 ± 7	66 ± 3	64 ± 2
Sr	407,771	61 ± 3	88 ± 6	66 ± 3	74 ± 7	42 ± 1
	421,552	104 ± 2	130 ± 4	111 ± 2	116 ± 4	$88,5 \pm 0,1$
	460,733	126 ± 1	152 ± 3	138 ± 2	123 ± 4	79 ± 6

TABELA 11 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições não robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Não Robustas				
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	89 ± 1	96 ± 8	84 ± 1	83 ± 2	86 ± 1
	251,610	90 ± 1	97 ± 7	85 ± 1	85 ± 2	88 ± 5
	288,158	89 ± 1	97 ± 8	84 ± 1	84 ± 3	86 ± 1
Al	167,017	60 ± 1	35 ± 1	37 ± 1	40 ± 3	39,0 ± 0,1
	237,313	94 ± 3	98 ± 6	84 ± 1	93 ± 3	88 ± 4
	396,153	97 ± 3	99 ± 5	83 ± 1	93 ± 2	89 ± 4
Fe	234,350	50 ± 3	80 ± 1	72 ± 1	79,0 ± 0,1	83,0 ± 0,1
	238,204	55 ± 3	83 ± 1	70 ± 1	76 ± 0	84,0 ± 0,1
	259,940	55 ± 2	83 ± 1	70 ± 1	77,0 ± 0,1	83,0 ± 0,1
Ti	334,940	92 ± 2	96 ± 6	82 ± 1	85 ± 2	85 ± 4
	336,121	87 ± 3	93 ± 6	80 ± 1	82 ± 2	83 ± 4
	337,277	86 ± 3	92 ± 6	78,9 ± 0,1	82 ± 2	83 ± 4
Ca	393,368	56 ± 5	105 ± 4	89 ± 8	99 ± 8	83 ± 2
	396,846	63 ± 7	116 ± 5	74 ± 11	83 ± 11	72 ± 3
	422,673	38 ± 6	95 ± 6	83 ± 7	67 ± 13	64 ± 2
Mg	279,553	107 ± 1	113 ± 1	102,0 ± 0,1	105 ± 3	101 ± 2
	280,270	105 ± 1	112 ± 1	99,0 ± 0,1	103 ± 2	99 ± 1
	285,212	119 ± 1	120 ± 1	105,0 ± 0,1	103 ± 3	106 ± 2
P	177,434	114 ± 8	95 ± 6	110 ± 3	96 ± 4	101 ± 8
	178,222	49 ± 3	-	-	100 ± 2	121 ± 4
	213,618	68 ± 3	76 ± 3	86,0 ± 0,1	66 ± 6	84 ± 5
Sr	407,771	-	-	-	-	-
	421,552	77 ± 6	88 ± 10	52 ± 3	63 ± 5	64 ± 10
	460,733	82 ± 4	115 ± 1	74,0 ± 0,1	55 ± 15	40 ± 23

TABELA 12 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Robustas				
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	87,0 ± 0,1	87,9 ± 0,1	94 ± 2	88 ± 7	83 ± 2
	251,610	90,0 ± 0,1	91,0 ± 0,1	96 ± 1	88 ± 7	86 ± 2
	288,158	88 ± 0	89,0 ± 0,1	94 ± 1	86 ± 3	83 ± 2
Al	167,017	18 ± 3	29 ± 1	34 ± 1	34 ± 1	34 ± 1
	237,313	94 ± 3	94 ± 5	95 ± 1	94 ± 6	87 ± 2
	396,153	91 ± 3	95 ± 5	91 ± 1	93 ± 6	83 ± 1
Fe	234,350	51 ± 2	83 ± 1	86 ± 2	89,0 ± 0,1	84 ± 3
	238,204	53 ± 2	87 ± 1	96 ± 2	89,5 ± 0,1	83 ± 4
	259,940	52 ± 2	85 ± 2	86 ± 2	87,2 ± 0,5	82 ± 3
Ti	334,940	92 ± 3	98 ± 6	94,0 ± 0,1	99 ± 6	86 ± 2
	336,121	91 ± 3	97 ± 6	94,0 ± 0,4	98 ± 6	85 ± 2
	337,277	88 ± 3	94 ± 6	91,0 ± 0,3	96 ± 7	84 ± 2
Ca	393,368	50 ± 5	105 ± 5	73 ± 13	74 ± 6	42 ± 5
	396,846	47 ± 4	109 ± 4	81 ± 9	93 ± 5	65 ± 3
	422,673	-	71 ± 5	49 ± 8	61 ± 7	52 ± 3
Mg	279,553	113 ± 2	114 ± 2	120,0 ± 0,5	121 ± 5	102 ± 2
	280,270	108 ± 2	113,0 ± 0,2	115,0 ± 0,1	111 ± 5	100 ± 2
	285,212	109 ± 2	113,0 ± 0,1	114,0 ± 0,1	118 ± 5	101 ± 2
P	177,434	85,0 ± 0,1	100 ± 4	97 ± 1	124 ± 3	112 ± 1
	178,222	74 ± 2	51 ± 5	102 ± 2	66 ± 1	45 ± 10
	213,618	77 ± 3	72 ± 1	103 ± 2	87 ± 2	77 ± 4
Sr	407,771	26 ± 23	24 ± 3	21 ± 7	37 ± 28	7 ± 7
	421,552	75 ± 7	76 ± 2	74 ± 1	87 ± 12	61 ± 4
	460,733	96 ± 2	99 ± 2	98 ± 2	115 ± 5	18 ± 3

TABELA 13 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições robustas e não robustas - fator de diluição de 10.000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Não Robustas			Condições Robustas		
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	92 ± 3	102 ± 2	104,0 ± 0,1	95 ± 1	95,0 ± 0,1	96 ± 1
	251,610	89 ± 3	103 ± 2	104,0 ± 0,5	94,0 ± 0,5	96 ± 1	96 ± 1
	288,158	89 ± 3	104 ± 2	105,1 ± 0,1	95 ± 1	94 ± 1	95 ± 1
Al	167,017	77 ± 1	82 ± 1	82 ± 1	81 ± 1	84 ± 1	84 ± 1
	237,313	90 ± 1	96 ± 1	93 ± 1	96 ± 4	99 ± 1	99 ± 1
	396,153	84 ± 1	91 ± 2	88 ± 1	96 ± 1	98 ± 1	97 ± 1
Fe	234,350	60 ± 3	63 ± 1	64 ± 0	73 ± 2	75 ± 1	75 ± 1
	238,204	62 ± 3	64 ± 1	64 ± 0	61 ± 3	76 ± 1	76 ± 2
	259,940	60 ± 2	63 ± 1	63 ± 1	62 ± 3	75 ± 1	74 ± 1
Ti	334,940	83 ± 1	87 ± 1	84 ± 1	98 ± 2	98 ± 2	-
	336,121	80,0 ± 0,4	84 ± 1	81 ± 1	95 ± 2	95 ± 2	-
	337,277	80,9 ± 0,2	85 ± 1	82,1 ± 0,5	94 ± 2	94 ± 2	-

TABELA 14 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente e condições não robustas - fator de diluição de 1000 vezes (n=3 ± coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Não Robustas				
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	82 ± 11	87 ± 5	91 ± 3	88 ± 5	85 ± 1
	251,610	82 ± 10	85 ± 6	89 ± 3	87 ± 4	84 ± 1
	288,158	82 ± 11	84 ± 5	88 ± 3	86 ± 5	83 ± 1
Al	167,017	-	-	-	-	-
	237,313	95 ± 1	98 ± 5	90 ± 2	96 ± 7	89 ± 1
	396,153	92 ± 3	95 ± 4	90 ± 1	95 ± 7	91 ± 1
Fe	234,350	89 ± 1	87 ± 7	84 ± 1	92 ± 8	97 ± 3
	238,204	91 ± 1	87 ± 7	85 ± 1	89 ± 8	98 ± 3
	259,940	88 ± 1	89 ± 7	89 ± 1	88 ± 8	98 ± 3
Ti	334,940	94 ± 3	96 ± 6	89 ± 2	97 ± 6	87 ± 3
	336,121	92 ± 3	96 ± 6	88 ± 2	96 ± 6	86 ± 3
	337,277	89 ± 3	97 ± 4	90 ± 2	97 ± 5	88 ± 3
Ca	393,368	79 ± 9	104 ± 6	104 ± 4	69 ± 13	44 ± 18
	396,846	94 ± 9	100 ± 7	96 ± 3	83 ± 10	59 ± 12
	422,673	89 ± 8	84 ± 10	74 ± 4	91 ± 8	57 ± 12
Mg	279,553	126 ± 1	116 ± 2	109 ± 2	111 ± 5	97 ± 1
	280,270	112 ± 1	109 ± 9	103 ± 1	110 ± 5	94 ± 1
	285,212	121 ± 1	117 ± 2	111 ± 1	109 ± 5	97 ± 1
P	177,434	108 ± 4	95 ± 3	115 ± 2	93 ± 5	76 ± 8
	178,222	-	79 ± 1	-	89 ± 18	66 ± 2
	213,618	-	85 ± 1	97 ± 3	67 ± 4	82 ± 6
Sr	407,771	101,0 ± 0,5	90 ± 3	102 ± 1	-	81 ± 2
	421,552	100,0 ± 0,1	103 ± 1	106 ± 1	-	-
	460,733	99 ± 1	97 ± 3	-	-	34 ± 6

TABELA 15 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente e condições robustas - fator de diluição de 1000 vezes (n=3 ± coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Robustas				
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	88 ± 1	96 ± 1	94 ± 2	89 ± 5	85 ± 2
	251,610	90 ± 1	96 ± 1	97 ± 2	88 ± 5	87 ± 2
	288,158	88 ± 1	95 ± 1	95 ± 2	89 ± 5	85 ± 2
Al	167,017	-	121 ± 1	-	33 ± 1	-
	237,313	95 ± 3	101 ± 1	95,1 ± 0,1	96 ± 6	89 ± 1
	396,153	91 ± 2	101 ± 6	92,0 ± 0,1	96 ± 6	87 ± 1
Fe	234,350	84,1 ± 0,5	99 ± 0	86 ± 2	92 ± 5	97 ± 1
	238,204	86,0 ± 0,2	104 ± 1	86 ± 2	92 ± 6	97 ± 1
	259,940	84 ± 1	103 ± 1	85 ± 2	91 ± 6	96 ± 2
Ti	334,940	94 ± 3	104 ± 2	96 ± 1	100 ± 6	90 ± 2
	336,121	93 ± 3	103 ± 1	94 ± 1	98 ± 7	89 ± 2
	337,277	90 ± 3	98 ± 1	92 ± 1	98 ± 7	87 ± 2
Ca	393,368	72 ± 8	103 ± 5	95 ± 10	75 ± 7	50 ± 5
	396,846	91 ± 6	106 ± 4	92 ± 9	93 ± 5	72 ± 3
	422,673	83 ± 5	116 ± 1	61 ± 12	61 ± 7	59 ± 3
Mg	279,553	106 ± 3	115 ± 1	108 ± 2	120 ± 3	101 ± 1
	280,270	107 ± 3	113 ± 1	114 ± 1	119 ± 3	100 ± 1
	285,212	103 ± 4	109 ± 1	107 ± 5	112 ± 3	97 ± 1
P	177,434	95 ± 3	90 ± 12	97,0 ± 0,5	117 ± 9	92 ± 6
	178,222	74 ± 2	51 ± 5	102 ± 3	63 ± 4	46 ± 10
	213,618	84 ± 12	111 ± 6	104 ± 1	85 ± 3	78 ± 4
Sr	407,771	94 ± 2	108 ± 1	100 ± 2	79 ± 3	94 ± 1
	421,552	78 ± 5	81 ± 4	77 ± 1	87 ± 12	62 ± 4
	460,733	104 ± 3	74 ± 3	69 ± 2	81 ± 6	34 ± 6

TABELA 16 - Percentuais de recuperação para o refratário (SRM 77a) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente em condições robustas e não robusta - fator de diluição de 10.000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Não Robustas			Condições Robustas		
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	96,0 ± 0,1	93 ± 2	95 ± 1	95 ± 1	97 ± 2	96 ± 2
	251,610	96,0 ± 0,1	93 ± 2	96 ± 1	97 ± 1	99 ± 1	98 ± 2
	288,158	97,0 ± 0,1	94 ± 3	96 ± 1	96 ± 1	98 ± 1	97 ± 2
Al	167,017	75 ± 1	68 ± 1	70 ± 1	60 ± 4	76 ± 1	60 ± 1
	237,313	98 ± 1	99 ± 1	98 ± 1	96 ± 1	99 ± 1	97 ± 2
	396,153	98 ± 1	98 ± 1	97 ± 1	96 ± 1	99 ± 1	98 ± 1
Fe	234,350	94 ± 2	94 ± 7	89 ± 1	98 ± 3	102 ± 3	90 ± 3
	238,204	95 ± 1	95 ± 6	88 ± 2	100 ± 2	104 ± 4	91 ± 2
	259,940	95 ± 1	95 ± 7	88 ± 2	98 ± 3	102 ± 3	91 ± 3
Ti	334,940	100 ± 1	98 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	104 ± 2	99 ± 2
	336,121	99 ± 2	99 ± 1	98 ± 1	100 ± 1	105 ± 1	99 ± 2
	337,277	101 ± 1	99 ± 1	101 ± 1	98 ± 1	101 ± 2	97 ± 2

TABELA 17 - Percentuais de recuperação para o carbeta de silício (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições não robustas - fator de diluição de 500 vezes (n=3 ± coeficiente de variação).

Elemento		Condições Não Robustas		
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
λ / nm		(%)	(%)	(%)
Al	167,017	-	-	-
	237,313	-	79 ± 2	105 ± 8
	396,153	-	-	-
Ca	393,368	182 ± 5	218 ± 7	186 ± 1
	396,846	179 ± 4	223 ± 7	201 ± 1
	422,673	195 ± 1	256 ± 8	192 ± 1
Fe	234,350	-	10 ± 5	-
	238,204	-	-	-
	259,940	-	-	-
Si	250,689	149 ± 11	82 ± 2	52 ± 6
	251,610	116 ± 8	88 ± 2	50 ± 6
	288,158	140 ± 10	80 ± 3	51 ± 7

TABELA 18- Percentuais de recuperação para o carbeta de silício (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições robustas - fator de diluição de 500 vezes (n=3 ± coeficiente de variação).

Elemento		Condições Robustas		
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
λ / nm		(%)	(%)	(%)
Al	167,017	-	-	-
	237,313	-	68,0 ± 0,1	102 ± 5
	396,153	-	28,0 ± 0,1	27 ± 7
Ca	393,368	201 ± 3	291 ± 32	194 ± 2
	396,846	188 ± 4	277 ± 3	199 ± 1
	422,673	199 ± 3	329 ± 32	185 ± 3
Fe	234,350	-	-	-
	238,204	-	-	-
	259,940	-	-	-
Si	250,689	145 ± 2	92 ± 11	53 ± 7
	251,610	120 ± 8	83 ± 8	50 ± 4
	288,158	137 ± 9	89 ± 9	52 ± 5

TABELA 19 - Percentuais de recuperação para o carbeta de silício (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições não robustas - fator de diluição de 1000 vezes (n=3 ± coeficiente de variação).

Elemento λ / nm		Condições Não Robustas		
		LiBO ₂ (%)	Li ₂ B ₄ O ₇ (%)	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃ (%)
Al	167,017	-	192 ± 9	393 ± 2
	237,313	-	28 ± 32	44 ± 10
	396,153	-	-	-
Ca	393,368	109 ± 24	116 ± 8	130 ± 5
	396,846	121 ± 29	129 ± 9	125 ± 7
	422,673	134 ± 24	156 ± 8	137 ± 6
Fe	234,350	-	-	-
	238,204	-	-	-
	259,940	-	-	-
Si	250,689	87 ± 10	54 ± 12	45 ± 4
	251,610	74 ± 8	49 ± 10	42 ± 3
	288,158	85 ± 10	54 ± 12	45 ± 4

TABELA 20 - Percentuais de recuperação para o carbeta de silício (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições robustas - fator de diluição de 1000 vezes (n=3 ± coeficiente de variação).

Elemento λ / nm		Condições Robustas		
		LiBO ₂ (%)	Li ₂ B ₄ O ₇ (%)	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃ (%)
Al	167,017	-	148 ± 5	357 ± 13
	237,313	-	15 ± 30	17 ± 24
	396,153	-	-	-
Ca	393,368	115 ± 32	121 ± 14	101 ± 10
	396,846	108 ± 27	122 ± 12	116 ± 4
	422,673	97 ± 23	133 ± 11	123 ± 5
Fe	234,350	-	-	-
	238,204	-	-	-
	259,940	-	-	-
Si	250,689	84 ± 10	53 ± 13	40 ± 3
	251,610	78 ± 8	50 ± 12	42 ± 3
	288,158	82 ± 8	53 ± 13	43 ± 3

TABELA 21 - Percentuais de recuperação para o carbeto de silício (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente e condições não robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento λ / nm		Condições Não Robustas		
		LiBO ₂ (%)	Li ₂ B ₄ O ₇ (%)	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃ (%)
Al	167,017	-	-	-
	237,313	112 ± 2	87 ± 9	95 ± 14
	396,153	-	-	-
Ca	393,368	212 ± 6	98 ± 10	95 ± 9
	396,846	221 ± 5	113 ± 8	109 ± 8
	422,673	253 ± 4	94 ± 42	126 ± 8
Fe	234,350	21 ± 20	13 ± 1	114 ± 11
	238,204	15 ± 83	-	96 ± 17
	259,940	23 ± 49	-	96 ± 16

TABELA 22 - Percentuais de recuperação para o carbeto de silício (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente e condições robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento λ / nm		Condições Robustas		
		LiBO ₂ (%)	Li ₂ B ₄ O ₇ (%)	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃ (%)
Al	167,017	-	-	-
	237,313	59 ± 3	55 ± 16	57 ± 49
	396,153	-	45 ± 21	-
Ca	393,368	224 ± 7	140 ± 8	85 ± 10
	396,846	227 ± 6	153 ± 7	103 ± 7
	422,673	214 ± 1	174 ± 7	115 ± 7
Fe	234,350	25	16 ± 31	90 ± 15
	238,204	17	17 ± 30	100 ± 31
	259,940	12	17 ± 33	100 ± 30

TABELA 23 - Percentuais de recuperação para o vidro (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Robustas				
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	75 ± 2	96,0 ± 0,1	88 ± 3	94 ± 1	86 ± 2
	251,610	75 ± 4	94,0 ± 0,1	86 ± 2	92 ± 1	87 ± 2
	288,158	75 ± 4	96,1 ± 0,1	88 ± 3	95 ± 1	86 ± 2
Al	167,017	187 ± 1	186,0 ± 0,1	184 ± 1	191 ± 1	193 ± 1
	237,313	96 ± 1	97 ± 2	95 ± 2	95 ± 1	95 ± 1
	396,153	89 ± 1	91 ± 1	90 ± 3	93 ± 2	91 ± 1
Fe	234,350	94 ± 1	97 ± 5	234 ± 5	107 ± 3	106 ± 4
	238,204	124 ± 4	99 ± 6	238 ± 5	110 ± 4	108 ± 3
	259,940	126 ± 4	98 ± 6	236 ± 5	109 ± 4	109 ± 3
Ba	233,526	-	-	-	-	-
	455,403	-	-	-	-	-
	493,406	-	-	-	-	-
Ca	393,368	101 ± 1	104 ± 1	99 ± 1	105 ± 1	103 ± 1
	396,846	-	-	-	-	-
	422,673	93 ± 1	97 ± 1	96 ± 4	97 ± 2	96,0 ± 0,5
Mg	279,553	166 ± 1	170 ± 1	161 ± 2	168 ± 1	164 ± 2
	280,270	141 ± 1	141 ± 2	133 ± 2	139 ± 1	134 ± 2
	285,212	113 ± 1	113 ± 1	110 ± 2	110 ± 1	108 ± 3
Cd	214,440	105 ± 1	107 ± 1	104 ± 2	109 ± 1	106 ± 1
	226,501	83 ± 1	87 ± 1	84 ± 2	88 ± 1	85 ± 1
	228,802	83 ± 1	95 ± 1	93 ± 2	94 ± 1	92 ± 1
Pb	182,143	83 ± 1	87 ± 1	85 ± 2	88 ± 1	85,0 ± 0,1
	217,000	91 ± 1	94 ± 1	91 ± 2	93 ± 1	90,0 ± 0,1
	220,353	81 ± 1	85 ± 1	83 ± 2	86 ± 2	82 ± 1
Na	568,821	83 ± 1	74 ± 4	83 ± 2	-	-
	588,995	104 ± 1	86 ± 3	101 ± 2	-	-
	589,592	107 ± 1	92 ± 3	105 ± 2	-	-
K	404,721	126 ± 4	-	-	-	-
	766,483	-	161 ± 1	161 ± 2	143 ± 1	152 ± 1
	769,886	172 ± 2	136 ± 2	-	127 ± 1	136 ± 1
Sr	216,596	135 ± 2	141 ± 1	137 ± 2	143 ± 1	137 ± 1
	407,771	-	-	-	-	-
	421,552	-	-	-	-	-
Zn	202,548	110 ± 1	88 ± 1	109 ± 2	113 ± 1	111 ± 1
	206,201	89 ± 1	92 ± 1	89 ± 2	92 ± 1	89 ± 1
	213,857	89 ± 1	91 ± 2	117 ± 2	90 ± 1	88 ± 2

TABELA 24 - Percentuais de recuperação para o vidro (SRM 112B) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido e condições não robustas - fator de diluição de 1000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Condições Não Robustas				
		LiBO ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Si	250,689	71 ± 2	87 ± 0	81 ± 2	89 ± 1	83 ± 3
	251,610	70 ± 2	88 ± 0	83 ± 2	92,0 ± 0,5	84 ± 3
	288,158	68 ± 3	87 ± 0	81 ± 2	88,1 ± 0,3	82 ± 3
Al	167,017	141 ± 2	148 ± 1	138 ± 1	148 ± 1	145 ± 1
	237,313	97 ± 1	98 ± 1	95 ± 2	96 ± 1	93 ± 1
	396,153	88 ± 1	91 ± 1	88 ± 2	92 ± 1	87 ± 1
Fe	234,350	127 ± 1	76 ± 7	233 ± 2	106 ± 4	104 ± 4
	238,204	129 ± 1	100 ± 5	230 ± 4	114 ± 4	105 ± 3
	259,940	124 ± 1	98 ± 6	229 ± 4	112 ± 4	107 ± 3
Ba	233,526	-	-	-	-	-
	455,403	-	-	-	-	-
	493,406	78 ± 1	-	77 ± 1	-	77 ± 1
Ca	393,368	-	-	-	-	-
	396,846	-	-	-	-	-
	422,673	116 ± 1	121 ± 0	114 ± 1	120 ± 1	118 ± 1
Mg	279,553	76 ± 2	79 ± 0	76 ± 1	79 ± 1	76 ± 1
	280,270	85 ± 2	88 ± 4	86 ± 1	90 ± 1	84 ± 1
	285,212	110 ± 2	112 ± 1	109 ± 2	109 ± 1	106,0 ± 0,1
Cd	214,440	101 ± 2	107 ± 1	100 ± 2	107 ± 1	100,0 ± 0,5
	226,501	-	-	-	-	-
	228,802	113 ± 1	116 ± 1	111 ± 2	113 ± 1	109,0 ± 0,1
Pb	182,143	77 ± 2	81 ± 1	78 ± 3	83 ± 1	79 ± 1
	217,000	91,0 ± 0,5	94 ± 1	91 ± 2	92 ± 1	87 ± 1
	220,353	-	-	-	-	-
Na	568,821	84 ± 1	89 ± 3	83 ± 1	-	-
	588,995	112 ± 1	109 ± 1	105 ± 1	-	-
	589,592	114 ± 1	115,0 ± 0,1	109 ± 1	-	-
K	404,721	138 ± 1	137 ± 3	114 ± 1	122 ± 1	111 ± 3
	766,483	166 ± 1	156 ± 1	157 ± 2	147 ± 1	155 ± 1
	769,886	-	147 ± 1	136 ± 2	134 ± 1	142 ± 1
Sr	216,596	-	-	-	-	-
	407,771	-	70 ± 1	-	-	-
	421,552	111 ± 1	-	110 ± 1	117 ± 1	110 ± 1
Zn	202,548	76 ± 2	79 ± 3	77 ± 1	80 ± 1	75 ± 1
	206,201	78 ± 2	80 ± 3	77 ± 1	81 ± 1	77 ± 1
	213,857	-	133 ± 1	-	-	-

TABELA 25 - Percentuais de recuperação para o vidro (SRM 1412) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio ácido em condições robustas e não robustas - fator de diluição de 10.000 vezes (n=3 ± coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Recuperação	
		Condição Não Robusta	Condição Robusta
Si	250,689	97 ± 1	100 ± 1
	251,610	97 ± 1	99 ± 1
	288,158	97 ± 2	99 ± 1
Al	167,017	72,0 ± 0,5	78 ± 2
	237,313	77,0 ± 0,1	82 ± 1
	396,153	64 ± 2	76 ± 2
Ba	233,526	94 ± 1	95 ± 1
	455,403	88 ± 1	91 ± 1
	493,406	91,0 ± 0,1	90 ± 1
Ca	393,368	91,0 ± 0,3	96 ± 1
	396,846	89,0 ± 0,1	95 ± 1
	422,673	80,0 ± 0,1	100 ± 1
Mg	279,553	106 ± 1	111 ± 1
	280,270	107 ± 1	108 ± 1
	285,212	99 ± 1	107 ± 1
Cd	214,440	99 ± 1	99 ± 1
	226,501	97 ± 1	99 ± 1
	228,802	99 ± 1	102 ± 1
Pb	182,143	96,3 ± 0,2	99 ± 3
	217,000	93,9 ± 0,5	99 ± 1
	220,353	94 ± 1	98 ± 1
Na	568,821	-	-
	588,995	93 ± 1	116 ± 1
	589,592	91 ± 1	107 ± 1
K	404,721	-	-
	766,483	138 ± 1	162 ± 2
	769,886	-	-
Sr	216,596	89,0 ± 0,1	91 ± 1
	407,771	85 ± 1	88 ± 2
	421,552	86,0 ± 0,4	87 ± 1
	202,548	101 ± 1	102 ± 1
Zn	206,201	100 ± 1	102 ± 1
	213,857	102 ± 1	103 ± 1

TABELA 26 - Percentuais de recuperação para o vidro (SRM 1412) utilizando calibração do instrumento com soluções padrão em meio fundente ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) em condições robustas e não robustas e diluições 1000 e 10.000 vezes ($n=3 \pm$ coeficiente de variação).

Elemento	λ / nm	Recuperação %			
		CNR - Dil 1000x	CNR - Dil. 10.000x	CR-Dil 1000x	CR - Dil. 10.000x
Si	250,689	95 ± 3	100 ± 1	91 ± 4	99 ± 2
	251,610	95 ± 2	100 ± 1	87 ± 4	99 ± 3
	288,158	94 ± 2	100 ± 1	91 ± 4	99 ± 3
Al	167,017	27 ± 3	99 ± 1	-	99 ± 2
	237,313	92 ± 2	94 ± 2	95 ± 2	95 ± 2
	396,153	85 ± 1	89 ± 2	89 ± 2	92 ± 2
Fe	234,350	98 ± 6	-	59 ± 6	-
	238,204	100 ± 5	-	63 ± 8	-
	259,940	100 ± 7	-	65 ± 8	-
Ba	233,526	94 ± 2	93 ± 1	94 ± 2	93 ± 1
	455,403	-	94 ± 1	-	94 ± 1
	493,406	93 ± 1	98 ± 2	-	92 ± 1
Ca	393,368	103 ± 1	98 ± 2	-	100 ± 1
	396,846	-	95,0 ± 0,2	-	96,0 ± 0,1
	422,673	93 ± 1	95,0 ± 0,5	11 ± 2	98,0 ± 0,1
Mg	279,553	106 ± 1	112 ± 2	-	113 ± 2
	280,270	110 ± 2	113 ± 2	-	111 ± 2
	285,212	110 ± 1	103 ± 2	93 ± 2	106 ± 2
Cd	214,440	96 ± 1	96 ± 2	41 ± 2	96 ± 2
	226,501	93 ± 2	94 ± 1	96 ± 2	95 ± 2
	228,802	97 ± 2	94 ± 1	54 ± 2	97 ± 2
Pb	182,143	88 ± 2	92 ± 1	100 ± 3	93 ± 2
	217,000	91 ± 2	94 ± 2	103 ± 2	93,0 ± 0,5
	220,353	89 ± 1	95 ± 2	101 ± 2	94 ± 1
Na	568,821	78 ± 1	77 ± 3	69 ± 2	-
	588,995	90 ± 1	96 ± 1	54 ± 2	98 ± 1
	589,592	93 ± 1	93 ± 2	50 ± 1	98 ± 1
K	404,721	-	-	137 ± 5	-
	766,483	96 ± 2	111 ± 2	-	113 ± 2
	769,886	105 ± 1	161 ± 1	-	-
Sr	216,596	93 ± 1	86 ± 2	103 ± 2	87 ± 2
	407,771	-	87 ± 2	-	89 ± 1
	421,552	91 ± 1	89 ± 1	-	87 ± 2
Zn	202,548	100 ± 2	100 ± 2	38 ± 2	100 ± 1
	206,201	99 ± 1	98 ± 2	102 ± 2	100 ± 1
	213,857	91 ± 1	98 ± 2	122 ± 2	99 ± 2

ANEXOS



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 69b

Bauxite (Arkansas)

(In Cooperation with the American Society for Testing and Materials)

This Standard Reference Material (SRM) is in the form of fine powder (nominal particle size < 0.08 mm) and is intended primarily for use in evaluating chemical and instrumental methods of analyses.

(All analyses are based on samples dried 2 hours at 140 °C)

<u>Constituent</u>	<u>Certified Value¹</u> <u>Percent by Weight</u>	<u>Estimated</u> <u>Uncertainty²</u>
Al ₂ O ₃	48.8	0.2
Fe ₂ O ₃	7.14	.12
SiO ₂	13.43	.10
TiO ₂	1.90	.05
ZrO ₂	0.29	.07
P ₂ O ₅	.118	.004
V ₂ O ₅	.028	.003
Cr ₂ O ₃	.011	.002
CaO	.13	.02
MgO	.085	.008
MnO	.110	.005
ZnO	.0035	.0005
K ₂ O	.068	.009
SO ₃	.551	.006
Loss on Ignition ³	27.2	.2

¹The certified value listed for a constituent is the present best estimate of the "true" value. The certified values are given as the oxide on an equivalent weight basis and assume stoichiometry in the form of the oxide listed.

²The estimated uncertainty listed for a constituent is based on judgment and represents an evaluation of the combined effects of method imprecision, possible systematic errors among methods, and material variability for samples 1.0 g or more. (No attempt was made to derive exact statistical measures of imprecision because several methods were involved in the determination of most constituents.)

³Determined by igniting to constant weight at 1050 °C.

Gaithersburg, MD 20899
January 2, 1991
(Revision of certificate dated 8-24-79)

William P. Reed, Acting Chief
Standard Reference Materials Program

(over)

ADDITIONAL INFORMATION ON THE COMPOSITION

Constituents other than those certified are present in this material as indicated below. They are not certified but are given as additional information on the composition.

Constituent	Concentration Percent by Weight	Constituent	Concentration, Percent by Weight
BaO	(0.008)	Co	(0.0001)
Na ₂ O	(0.025)	Hf	(0.0063)
Ce	(0.024)	Sc	(0.0008)

The mineralogical composition of SRM 69b is 30% kaolinite, 60% gibbsite, and 10% siderite. It was determined by x-ray diffraction studies at the Geological Survey, U.S. Department of the Interior, Reston, VA, (J.W. Hosterman).

PLANNING, PREPARATION, TESTING, ANALYSIS:

The base material for this SRM was provided by the Aluminum Company of America, Bauxite, Arkansas, through the courtesy of T.J. Forbes and by the Alcoa Technical Center, Pittsburgh, PA, courtesy of H.B. Hartman. It was processed (crushed, ground, sieved, and mixed) at the Colorado School of Mines Research Institute under contract with the National Institute of Standards & Technology.

Homogeneity testing was performed at NIST by J.S. Maples and T.E. Gills using instrumental neutron activation analysis.

Cooperative analyses for certification were performed in the following laboratories:

- Aluminum Company of America, Alcoa Center, PA, R.C. Obbink.
- Aluminum Company of Canada, Ltd., Arvida Research Center, Arvida, Quebec, Canada, L. Girolami.
- Andrew S. McCreath & Son, Inc., Harrisburg, PA, F.A. Pennington, Jr., R.F. Eakin, and S.L. Miller.
- General Refractories Co., U.S. Refractories Division, Research Center, Baltimore, MD, S. Banerjee.
- Geological Survey, U.S. Department of the Interior, Reston, VA, H.J. Rose, Jr., and J.W. Hosterman.
- Kaiser Aluminum and Chemical Corp., Center for Technology, Pleasanton, CA, H.J. Seim, A.E. McLaughlin, D.F.G. Marten, A. Kermaninejad, R.C. Kinne, J.R. Skarset, J. Boruk, and U. Vogel.
- National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, R.K. Bell (Retired), ASTM-NIST Assistant Research Associate, W.R. Kelly, and K.E. Murphy.
- National-Southwire Aluminum Co., Hawesville, KY, N. Robinson and E. Gotzy.
- Ormet Corp., Burnside, LA, W.L. Brown and A.D. Lafleur.
- Reynolds Aluminum Co., Alumina Research Division, Bauxite, AR, J.B. Ezell, Jr.
- University of Kentucky, Institute for Mining and Minerals Research, Center for Energy Research Laboratory, Lexington, KY, T.V. Rebagay.

The overall coordination of the technical measurements leading to certification were performed under the direction of J.I. Shultz, Research Associate, ASTM-NIST Research Associate Program.

The original, technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Standard Reference Materials Program by R.E. Michaelis and R. Alvarez.

The update and revision of this Certificate was coordinated through the Standard Reference Materials Program by T.E. Gills.

NIST Standard Reference Materials

BAUXITE SERIES

January 2, 1991

R.E. Michaelis and R. Alvarez, NIST Standard Reference Materials Program

and J.I. Shultz, ASTM Research Associate

The values for the series of bauxite Standard Reference Materials (SRMs) are given in the following table. They are available in the form of fine powders (<0.08 mm). The bauxite series is issued as a culmination of a major industry-ASTM/NIST cooperative program.

SRM No. Designation/	69b Arkansas	600 Australian	696 Surinam	697 Dominican	698 Jamaican
Constituent	Percent by Weight				
Al ₂ O ₃	48.8	40.0	54.5	45.8	48.2
Fe ₂ O ₃	7.14	17.0	8.70	20.0	19.6
SiO ₂	13.43	20.3	3.79	6.81	0.69
TiO ₂	1.90	1.31	2.64	2.52	2.38
ZrO ₂	0.29	0.060	0.14	0.065	0.061
P ₂ O ₅	0.118	0.039	0.050	0.97	0.37
V ₂ O ₅	0.028	0.060	0.072	0.063	0.064
Cr ₂ O ₃	0.011	0.024	0.047	0.100	0.080
CaO	0.13	0.22	0.018	0.71	0.62
MgO	0.085	0.05	0.012	0.18	0.058
MnO	0.110	0.013	0.004	0.41	0.38
ZnO	0.0035	0.003	0.0014	0.037	0.029
BaO	(0.008) ^a	---	(0.004)	(0.015)	(0.008)
Na ₂ O	(0.025)	0.022	(0.007)	(0.036)	(0.015)
K ₂ O	0.068	0.23	0.009	0.062	0.010
SO ₃	0.551	0.155	0.150	0.0769	0.144
Loss on Ignition	27.2	20.5	29.9	22.1	27.3
Ce	(0.024)	---	(0.0041)	(0.069)	(0.030)
Co	(0.0001)	---	(0.00009)	(0.0013)	(0.0045)
Hf	(0.0063)	---	(0.0032)	(0.0014)	(0.0015)
Sc	(0.0008)	---	(0.0008)	(0.0058)	(0.0051)
Total	(100.0)	(99.99)	(100.1)	(100.1)	(100.1)

^a Values in parenthesis are not certified.

The value listed for a certified constituent is the present best estimate of the "true" value based on the results of the analytical program for certification involving 10-12 laboratories. The individual certificates of analysis list the "estimated uncertainties" associated with the certified values.

Inquiries regarding the bauxite SRMs 69b, 600, 696, 697, and 698, should be directed to Standard Reference Materials Program, Building 202, Room 215, National Institute of Standards and Technology. Telephone (301) 975-6776; FAX (301) 948-3730.



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Materials 76a, 77a, and 78a

Burnt Refractories

(In Cooperation with the American Society for Testing and Materials)

These Standard Reference Materials (SRMs) are in the form of fine powder (<0.15 mm) and are intended for use in checking chemical methods of analysis and in calibration with instrumental methods of analysis.

SRM No./ Constituent	76a	77a	78a
	Percent by Weight		
SiO ₂	54.9	35.0	19.4
Al ₂ O ₃	38.7	60.2	71.7
Fe ₂ O ₃	1.6 ₀	1.0 ₀	1.2
TiO ₂	2.0 ₃	2.6 ₆	3.2 ₂
MgO	0.52	0.38	0.70
CaO	0.22	0.05	0.11
K ₂ O	1.33	0.09 ₀	1.22
Na ₂ O	0.07	0.037	0.078
P ₂ O ₅	0.12 ₀	0.092	1.3
Li ₂ O	0.042	0.02 ₅	0.12
SrO	0.037	0.009	0.25
Loss on Ignition	(0.34) ^b	(0.22)	(0.42)

^a Based on samples dried at 105 °C for one hour.

^b A figure in parenthesis is not certified but is given for additional information on the composition.

CERTIFICATION: The value listed for a certified constituent is the *present best estimate* of the "true" value based on the results of the analytical program. The value is not expected to deviate from the "true" value by more than ± 1 in the last significant figure reported. For a subscript figure, the deviation is not expected to be more than ± 5 . Based on the results of the homogeneity testing, maximum variations within and among samples are estimated to be less than the uncertainty figures given above.

This Certificate of Analysis has undergone editorial revision to reflect program and organizational changes at NIST and at the Department of Commerce. No attempt was made to reevaluate the certificate values or any technical data presented in this certificate.

Gaithersburg, MD 20899
March 20, 1992
(Revision of certificate dated 5-8-85)

William P. Reed, Chief
Standard Reference Materials Program

(over)

PLANNING, PREPARATION, TESTING AND ANALYSIS: These replacements for the original Burnt Refractory SRMs were especially prepared and provided to NIST by Harbison-Walker Refractories Company, Garber Research Center, Pittsburgh, PA, through the efforts of Dr. R.K. Scott.

Carefully selected raw materials were batched to form extruded dobies. The dobies were air dried, oven dried at 120 °C, and then fired at 1427 °C for ten hours in kilns. The fired dobies were crushed and ground and converted to the fine powder product by air classification. Ninety-five percent (95%) of the classified material was $-45 \mu\text{m}$ (-325 mesh). The final products were mixed in a blender. At NIST, each of the materials was reblended and resieved.

Homogeneity testing by chemical analyses was performed at NIST by K.M. Sappenfield on selected samples representative of each lot of material for the key constituents, SiO_2 and Fe_2O_3 .

Standard Deviation of a Single Determination (in wt. %), $n=7$

Constituent	76a	77a	78a
SiO_2	0.09	0.06	0.08
Fe_2O_3	0.03 ₇	0.03 ₄	0.03 ₈

Cooperative analyses for certification were performed in the analytical laboratories at Harbison-Walker Refractories Company, Pittsburgh, PA, R.K. Scott and J. Ryan; and at Pennsylvania State University, College of Earth and Mineral Sciences, University Park, PA, N.H. Suhr, J.C. Devine, and J.B. Bodkin.

Analyses were performed in the NIST Inorganic Analytical Research Division by R.K. Bell, O. Menis, T.C. Rains, T.A. Rush, K.M. Sappenfield, M.A. Waguespack, and S.A. Wicks.

The overall responsibility for the technical measurements at NIST was under the direction of W.R. Shields, I.L. Barnes, and O. Menis. The final coordination of the technical measurements was under the direction of J.I. Shultz, Research Associate, ASTM/NIST Research Associate Program.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of these SRMs were coordinated through the Standard Reference Materials Program by R.E. Michaelis. Revision of this certificate was coordinated through the Standard Reference Materials Program by J.S. Kane.



National Bureau of Standards
Certificate of Analysis
Standard Reference Material 112b
Silicon Carbide

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use in validating analytical methods and in calibrating instruments used in the analysis of this type of material.

The certified concentrations of the constituents and their uncertainties are listed in Table 1. These concentrations are the average concentrations calculated from interlaboratory analyses of the material; the uncertainties represent two standard deviations of these averages. No evidence of sample heterogeneity was observed.

Table 1. Certified Concentrations of Constituents

Constituent	Concentration, ¹ percent by weight
Silicon carbide	97.97 ± 0.20
Total carbon	29.43 ± 0.08
Free carbon	0.26 ± 0.03
Aluminum	0.44 ± 0.02
Iron	0.13 ± 0.01
Calcium	0.04 ± 0.01

¹ Based on a minimum sample size of 0.5 gram dried at 105 to 110 °C for 2 hours.

This certification is valid for five years after the shipping date. Should it be invalidated before then, purchasers will be notified by NBS.

Statistical evaluation of the data was carried out by R.C. Paule, NBS National Measurement Laboratory.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by R. Alvarez.

November 4, 1987
Gaithersburg, MD 20899
(Revision of Certificates
dated 1-15-85 and 12-30-85)

Stanley D. Raspberry, Chief
Office of Standard Reference Materials

(over)

ADDITIONAL INFORMATION ON THE COMPOSITION

Additional constituents were determined. The concentration of these constituents listed in Table 2, are not certified, but are included for information only. They were determined in an interlaboratory study.

Table 2. Noncertified Concentrations of Constituents

Constituent	Concentration, ¹ percent by weight
Free Silica	$(0.17 \pm 0.15)^2$
Free Silicon	(0.46 ± 0.09)
Titanium	(0.023 ± 0.005)
Magnesium	$(0.02)^3$

¹ Based on a minimum sample of 0.5 gram dried at 105 to 110 °C for 2 hours.

² The concentrations are the average concentrations calculated from the interlaboratory analyses of the material; the uncertainties represent two standard deviations of these averages.

³ Insufficient data were available to provide uncertainties for the average concentrations.

PREPARATION, TESTING AND ANALYSIS

The blended material for this SRM was provided by the Norton Co., Worcester, Mass. through the courtesy of W. Andruchow, Jr. Analyses were performed on random samples using the previously issued SRM 112, Silicon Carbide, as a control. The following members of an ad hoc committee on chemical analysis of the Abrasive Grain Association provided analyses.

Dresser Industries, General Abrasives Div., Niagara Falls, N.Y., M. Dashineau.

Esolon-Esk Co., Towanda, N.Y., R.C. Koch.

Ferro Corp., Refractories Div., Buffalo, N.Y., J.A. Daily.

Norton Co., Worcester, Mass., W. Andruchow, Jr., and G.M. Willard.

Norton Co., Niagara Falls, Ontario, Canada, K. Varangu and M. Sandstrom.

Soble Electro Minerals Co., North American Div., Niagara Falls, N.Y., J.G. Kipler and D.L. Marinaccio.

In addition to these analyses, iron was determined by General Activation Analyses Inc., San Diego, Calif. using neutron activation analysis and by J.R. Moody and J.D. Fassett, National Bureau of Standards, Inorganic Analytical Research Division, using isotope dilution mass spectrometry.

National Bureau of Standards

Certificate

Standard Reference Material 1412

Multicomponent Glass

(In Cooperation with the American Society for Testing and Materials)

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use in performance evaluation of chemical methods of analysis and in calibrating instrumental methods of analysis. The SRM consists of platelets having the composition shown below:

<u>Constituent</u>	<u>Percent by Weight^a</u>	<u>Uncertainty^b</u>
SiO ₂	42.38	0.18
Al ₂ O ₃	7.52	0.24
CaO	4.53	0.10
MgO	(4.69)	----
SrO	4.55	0.09
Na ₂ O	4.69	0.07
K ₂ O	4.14	0.10
Li ₂ O	(4.50)	----
B ₂ O ₃	4.53	0.17
BaO	4.67	0.16
ZnO	4.48	0.12
PbO	4.40	0.17
CdO	4.38	0.08
Fe ₂ O ₃	(0.031)	----

^aThe certified value listed for a constituent is the present best estimate of the "true" value based on the results of the cooperative program for certification. The values given in parenthesis are not certified and are given for information only.

^bThe estimated uncertainty listed for a constituent is based on judgment and represents an evaluation of the combined effects of method bias, between laboratory variability, and material variability.

The overall direction and coordination of the cooperative analysis leading to certification were performed by G.D. Bowling, Chairman of ASTM Subcommittee C-14.02 on Chemical Analysis of Glass and Glass Products.

The procurement and development of this material as an SRM was under the direction of the joint NBS-ASTM Glass Research Associate Program. This program was coordinated through ASTM by: M.J. Cellarosi, Chairman of ASTM Committee on Glass and Glass Products; H.E. Hagy, Chairman of Subcommittee 14.91 on Standard Reference Materials; and A.C. Seifert, NBS-ASTM Research Associate.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by L.J. Kieffer.

This material was tested for homogeneity at NBS by A.F. Marlow and P.A. Pella, Gas and Particulate Science Division, using x-ray fluorescence spectrometry. Four replicate measurements were made on eight elements in each of thirteen samples chosen at random from the lot of material. The results did not indicate any significant heterogeneity among the samples.

This material was batched, melted, ground and formed into plates at Corning Glass Works, Corning, N.Y.

The laboratories submitting data for certification of this SRM were:

Anchor Hocking, Lancaster, OH

Corning Glass Works, Corning, NY

Emhart Materials Testing Laboratory, Windsor, CT

Mobay Chemical Corporation, Baltimore, MD

National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD

Owens-Corning Fiberglas, Granville, OH

Owens-Illinois, Toledo, OH

Owens-Illinois, Vineland, NJ