

AVALIAÇÃO DA QUANTIFICAÇÃO ELEMENTAR POR MICROFLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (μ -FRX) UTILIZANDO PADRÕES DE MINERAIS DE REFERÊNCIA

EVALUATION OF ELEMENTAL QUANTIFICATION BY MICRO-X FLUORESCENCE (μ -FRX) USING MINERAL REFERENCE STANDARDS

Erick Augusto Rodrigues Chaves

Aluno de Graduação de Geologia, 5º período, UFRJ
Período PIBIC: fevereiro de 2025 a agosto de 2026
erickaugusto0903@gmail.com

Felipe Emerson André Alves

Orientador, geólogo, D.Sc.
fealves@cetem.gov.br

Flávia Gomes de Souza

Coorientadora, cientista ambiental, M.Sc.
flaviasouzaxrd@gmail.com

RESUMO

A acurácia da quantificação *standardless* por microfluorescência de raios X (μ FRX) pode ser influenciada pelas estratégias de processamento de dados. Este trabalho avaliou os efeitos da inclusão do oxigênio durante a quantificação e a normalização das composições químicas utilizando 15 padrões minerais certificados da coleção *Smithsonian Microbeam Standards*. Aproximadamente 300 quantificações foram realizadas em um equipamento μ FRX TORNADO M4 PLUS e comparadas aos valores certificados por meio do cálculo do desvio percentual. Os resultados mostraram que a normalização foi fundamental para a comparação com os valores de referência e que a inclusão do oxigênio reduziu, de modo geral, os desvios percentuais, embora seu efeito varie conforme o elemento químico e a matriz mineralógica. Os fosfatos apresentaram os resultados mais consistentes, enquanto os silicatos exibiram maior variabilidade. Os resultados contribuem para o estabelecimento de protocolos de processamento mais confiáveis para análises químicas pontuais por μ FRX.

Palavras-chave: Microfluorescência de raios X (μ FRX), quantificação *standardless*, padrões minerais certificados.

ABSTRACT

The accuracy of standardless quantification using X-ray fluorescence microspectrometry (μ XRF) can be affected by data-processing strategies. This study evaluated the effects of considering oxygen during quantification and chemical composition normalization using 15 certified mineral standards from the Smithsonian Microbeam Standards collection. Approximately 300 quantifications were performed using a Bruker μ XRF TORNADO M4 PLUS system and compared with certified values through relative error calculations. The results showed that normalization was essential for comparison with the reference values and that including oxygen in the deconvolution generally reduced relative errors, although the effect varied with the chemical element and the mineralogical matrix. Phosphates exhibited the most consistent results, whereas silicates showed the greatest variability. These findings contribute to the development of more reliable data-processing protocols for quantitative point analyses using μ XRF.

Keywords: X-ray fluorescence microspectrometry (μ XRF), standardless quantification, certified mineral standards.

1. INTRODUÇÃO

A μ FRX destaca-se como uma técnica rápida, não destrutiva e de alta resolução espacial para análises químicas pontuais de materiais geológicos (BARKER et al., 2021). Entretanto, a acurácia da quantificação *standardless* depende de fatores relacionados ao processamento dos dados, o que pode resultar em tendências sistemáticas de sobrequantificação e subquantificação de determinados elementos (FRIEL et al., 2017; HILL e SIRBESCU, 2022). Entre as principais etapas desse processamento, destacam-se a inclusão de oxigênio na quantificação e a normalização das composições químicas, procedimentos capazes de alterar significativamente os resultados obtidos. Apesar de amplamente disponíveis nos softwares de processamento, ainda são escassos os estudos que avaliam, de forma sistemática, a influência dessas estratégias em diferentes matrizes mineralógicas.

Nesse contexto, a utilização de padrões minerais certificados permite avaliar a acurácia da μ FRX por meio da comparação entre os valores experimentais e os de referência, possibilitando identificar tendências sistemáticas de erro e definir estratégias de processamento mais confiáveis para análises químicas pontuais.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a acurácia da quantificação química por μ FRX, utilizando padrões minerais certificados como materiais de referência. Para isso, investigou-se a influência da inclusão de oxigênio na quantificação *standardless* e do procedimento de normalização das composições químicas sobre os desvios percentuais em relação aos valores certificados, buscando identificar tendências sistemáticas de sobrequantificação e subquantificação para diferentes elementos químicos e grupos mineralógicos, bem como estabelecer estratégias de processamento que proporcionem maior confiabilidade aos dados quantitativos provenientes das microanálises químicas pontuais por μ FRX.

3. METODOLOGIA

Foram selecionados 15 padrões certificados da coleção *Smithsonian Microbeam Standards*. Os padrões utilizados incluem minerais pertencentes aos grupos dos silicatos (diopsídio, granada, zircão, piropo, benitoíta, osumelita, microclínio e duas amostras de hornblenda de naturezas diferentes) óxidos (gahnita, cromita, magnetita e ilmenita) e também fosfatos (de Dy e Ce), para avaliar a influência da inclusão de oxigênio na quantificação química por μ FRX. As análises foram realizadas em um μ FRX TORNADO M4 PLUS (Bruker), equipado com tubo de Rh (50 kV; 400 μ A), óptica policapilar (resolução espacial nominal de 20 μ m) e aquisições com, no mínimo, 5 milhões de contagens totais. Os espectros foram processados no software Esprit v.2.6, a quantificação foi realizada com base em parâmetros fundamentais, no modo *standardless*.

Foram realizadas, em média, dez análises pontuais por padrão, sendo cada espectro processado com e sem a inclusão de oxigênio na quantificação, totalizando aproximadamente 300 quantificações. Apesar da quantificação analítica do oxigênio, por meio de sua inclusão no processo de deconvolução que gera os teores quantificados, em ambos os conjuntos de dados optou-se por calcular os teores desse elemento em cada análise a partir da estequiometria dos óxidos presentes nos padrões investigados. As composições obtidas foram normalizadas a 100% sempre que necessário e comparadas aos valores certificados, tanto em porcentagem em massa dos elementos quanto na forma de óxidos, obtidos por cálculo estequiométrico. A acurácia da quantificação foi avaliada por meio do cálculo do desvio percentual em relação aos valores certificados (Equação 1), permitindo identificar tendências sistemáticas de sobre e subquantificação dos elementos.

$$Erro(\%) = \frac{Valor_{medido} - Valor_{certificado}}{Valor_{certificado}} \times 100 \quad (1)$$

Para cada elemento foram determinados o erro médio, o desvio padrão e o número de padrões minerais em que estava presente (n). Os resultados foram agrupados por grupo mineralógico, possibilitando avaliar a influência da inclusão do oxigênio e identificar a estratégia de processamento que apresentou menor desvio em relação aos valores de referência.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A acurácia da quantificação química por μ FRX foi avaliada por meio da comparação entre os valores experimentais e as composições certificadas dos padrões minerais, utilizando parâmetros como erro e desvio padrão para a análise do desempenho analítico.

Tabela 1: Composições químicas certificadas (valores de referência) e resultados das quantificações por μ FRX para os padrões minerais do Smithsonian Microbeam Standards. Os resultados experimentais são apresentados como médias de seis análises pontuais por padrão, com seus respectivos desvios padrão e erros percentuais relativos aos valores certificados. As análises foram processadas com e sem a inclusão do oxigênio durante a deconvolução espectral.

Mineral	Óxidos	Valor Certificado	Média c/ O	DP c/ O	Erro c/ O	Média s/O	DP s/ O	Erro s/O
Ganita	Al ₂ O ₃	55.32	50.14	0.30	9.37	46.96	0.23	15.11
	FeO	1.97	1.937	0.05	1.63	1.944	0.05	1.27
	MnO	0.34	0.34	0.01	0.19	0.34	0.00	0.05
	ZnO	42.5	46.56	0.60	9.56	50.76	0.20	19.43
Ilmenita	FeO	47.7	43.05	0.87	9.74	44.71	0.57	6.26
	MgO	0.31	0.23	0.08	25.90	0.20	0.06	36.20
	TiO ₂	45.7	52.60	0.81	15.11	50.86	0.59	11.30
	MnO	3.69	4.11	0.14	11.47	4.22	0.16	14.43
Cromita	Al ₂ O ₃	9.92	8.15	0.48	17.84	6.87	0.06	30.75
	FeO	13.04	14.30	0.87	9.63	15.42	0.05	18.24
	MgO	15.2	10.93	5.36	28.07	11.14	0.03	26.74
	MnO	0.11	0.49	0.04	343.19	0.29	0.15	166.60
	Cr ₂ O ₃	60.5	66.13	3.99	9.31	66.28	0.08	9.56
Magnetita	FeO (Fe ₂ O ₃)	97.7	99.46	0.10	1.80	99.50	0.09	1.84
	MgO	0.05	0.04	0.03	28.48	0.03	0.02	46.57
	TiO ₂	0.16	0.26	0.03	61.81	0.24	0.03	51.43
	MnO	0.01	0.06	0.02	463.11	0.05	0.02	448.73
	Cr ₂ O ₃	0.25	0.19	0.10	25.16	0.18	0.10	29.39
Diposídio	SiO ₂	54.87	54.22	0.70	1.19	42.97	0.92	21.68
	Al ₂ O ₃	0.11	0.23	0.01	106.90	0.17	0.01	56.48
	FeO	0.26	0.32	0.09	23.06	0.66	0.18	155.61
	MgO	18.3	18.71	0.25	2.25	14.40	0.29	21.34
	CaO	25.63	26.40	0.94	3.02	41.63	1.22	62.44
	Na ₂ O	0.34	0.08	0.06	76.78	0.07	0.05	79.06
	MnO	0.04	0.04	0.01	7.70	0.09	0.03	121.85
Granada	SiO ₂	39.47	38.75	2.52	1.82	36.75	2.71	6.90
	Al ₂ O ₃	22.27	21.89	1.26	1.70	19.30	0.99	13.33
	FeO (Fe ₂ O ₃)	16.53	17.41	3.59	5.32	21.89	3.75	32.41
	MgO	6.55	6.66	0.40	1.72	5.59	0.24	14.61
	CaO	14.39	14.10	0.78	2.04	15.04	0.63	4.53
	TiO ₂	0.39	0.41	0.07	5.44	0.47	0.07	21.70
	MnO	0.46	0.78	0.12	69.00	0.95	0.11	107.17
Zircão	SiO ₂	32.4	35.98	2.37	11.05	29.62	1.63	8.57
	ZrO ₂	66.32	63.04	2.39	4.95	69.36	1.64	4.59
	HfO	1.06	0.98	0.13	7.30	1.02	0.13	4.17

Continuação da tabela 1.

Mineral	Óxidos	Valor Certificado	Média c/ O	DP c/ O	Erro c/ O	Média s/O	DP s/ O	Erro s/O
Piropo	SiO ₂	41.46	40.18	0.67	3.09	40.45	0.99	2.44
	Al ₂ O ₃	23.73	22.54	0.42	5.02	20.73	0.35	12.66
	FeO	10.68	11.67	1.44	9.24	15.70	1.46	46.99
	MgO	18.51	19.63	0.43	6.07	16.21	0.19	12.43
	CaO	5.17	5.11	0.11	1.25	5.83	0.19	12.70
	TiO ₂	0.47	0.52	0.13	11.44	0.63	0.17	34.18
	MnO	0.28	0.35	0.03	26.44	0.46	0.03	65.20
Benitoita	SiO ₂	43.75	39.22	0.33	10.36	35.74	0.29	18.30
	TiO ₂	19.35	26.54	0.32	37.13	27.66	0.32	42.93
	BaO	37.05	34.25	0.24	7.57	36.60	0.23	1.22
Osumelita	SiO ₂	60.2	59.15	0.34	1.74	58.96	0.49	2.07
	Al ₂ O ₃	22.6	22.11	0.15	2.15	19.35	0.12	14.40
	FeO	6.38	7.87	0.46	23.28	11.00	0.60	72.34
	MgO	5.83	5.58	0.14	4.33	4.48	0.07	23.17
	CaO	0.03	0.03	0.01	8.67	0.04	0.01	36.28
	Na ₂ O	0.39	0.19	0.05	52.02	0.14	0.04	63.63
	K ₂ O	4,00	4.67	0.07	16.79	5.54	0.08	38.44
	TiO ₂	0.18	0.40	0.04	122.65	0.50	0.04	179.76
Microclina	SiO ₂	64.24	62.75	1.22	2.33	60.58	1.54	5.69
	Al ₂ O ₃	18.3	18.74	0.47	2.39	15.15	0.29	17.21
	FeO (Fe ₂ O ₃)	0.04	0.02	0.01	44.92	0.04	0.02	6.93
	MgO	0.03	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	100.00
	CaO	0.02	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	100.00
	Na ₂ O	1.3	1.08	0.41	16.89	0.76	0.29	41.91
	K ₂ O	15.14	17.31	1.54	14.30	23.30	1.74	53.88
	TiO ₂	0.01	0.11	0.06	987.20	0.18	0.09	1670.79
	MnO	0.04	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	100.00
Hornblenda (kakanui)	SiO ₂	40.37	39.29	0.89	2.67	37.25	0.96	7.73
	Al ₂ O ₃	14.9	13.74	0.37	7.77	12.31	0.33	17.38
	FeO (Fe ₂ O ₃)	11.25	12.38	0.89	10.02	15.88	0.96	41.14
	MgO	12.8	12.80	0.22	0.01	10.78	0.15	15.79
	CaO	10.3	10.08	0.34	2.16	11.11	0.30	7.83
	Na ₂ O	2.6	2.39	0.10	8.14	1.94	0.06	25.33
	K ₂ O	2.05	2.44	0.12	18.90	2.61	0.10	27.09
	TiO ₂	4.72	6.79	0.31	43.90	8.00	0.29	69.57
	MnO	0.09	0.10	0.01	5.78	0.12	0.01	38.54
Hornblenda	SiO ₂	41.46	41.35	0.42	0.27	40.02	0.51	3.48
	Al ₂ O ₃	15.47	13.91	0.20	10.10	12.70	0.20	17.91
	FeO (Fe ₂ O ₃)	12.03	13.80	0.71	14.72	18.00	0.75	49.59
	MgO	14.24	15.21	0.21	6.83	12.93	0.15	9.20
	CaO	11.55	11.35	0.10	1.70	12.56	0.12	8.76
	Na ₂ O	1.91	1.99	0.05	3.95	1.62	0.04	15.16
	K ₂ O	0.21	0.19	0.02	9.53	0.20	0.03	2.51
	TiO ₂	1.41	1.49	0.07	5.45	1.76	0.07	24.68
	MnO	0.15	0.17	0.01	11.28	0.21	0.01	41.46
Fosfatos_Dy	Dy ₂ O ₃	63.11	65.46	1.08	3.72	67.14	0.98	6.39
	PO ₄	36.89	34.54	1.08	6.36	32.86	0.98	10.93
	Ce ₂ O ₃	59.6	60.81	0.53	2.03	62.65	0.35	5.12
	PO ₄	40.4	39.19	0.53	3.00	37.35	0.35	7.56

Na ilmenita, FeO e TiO₂ apresentaram menores desvios quando o oxigênio não foi considerado na deconvolução, reduzindo seus erros médios de 9,74% para 6,26% e de 15,11% para 11,30%, respectivamente. Em contraste, MgO e MnO apresentaram comportamento oposto, com aumento dos desvios de 25,90% para 36,20% e de 11,47% para 14,43%, respectivamente. Esse comportamento indica que o efeito da inclusão do oxigênio não é necessariamente uniforme na mesma matriz mineralógica para diferentes elementos. Como a ilmenita é composta

predominantemente por FeO e TiO₂, é plausível que a exclusão do oxigênio favoreça a redistribuição da composição entre esses elementos majoritários, enquanto elementos presentes em menores teores, como Mg e Mn, tornam-se mais sensíveis às alterações promovidas pelo algoritmo de Parâmetros Fundamentais. Na cromita, Al₂O₃, FeO e Cr₂O₃ apresentaram menores desvios quando o oxigênio foi incluído durante a deconvolução, enquanto MgO e MnO exibiram comportamento oposto, apresentando menores erros sem a inclusão do oxigênio. Os desvios de Al₂O₃ reduziram de 30,75% para 17,84%, FeO de 18,24% para 9,63% e Cr₂O₃ de 9,56% para 9,31% com a inclusão do oxigênio. Em contraste, MgO apresentou menor erro sem oxigênio (26,74% em vez de 28,07%), assim como MnO, cujo desvio foi reduzido de 343,19% para 166,60% quando o oxigênio foi excluído. Esses resultados indicam que, na matriz mineralógica, a inclusão do oxigênio pode favorecer a quantificação dos elementos majoritários, enquanto alguns constituintes presentes em menores proporções respondem de maneira distinta às correções de matriz empregadas pelo algoritmo de Parâmetros Fundamentais. Comportamento semelhante foi observado na magnetita na qual FeO, MgO e Cr₂O₃, os elementos majoritários, apresentaram menores desvios quando o oxigênio foi incluído durante a deconvolução, reduzindo de 1,84% para 1,80% no caso do Fe, de 46,57% para 28,48% no caso do MgO e de 29,39% para 25,16% no caso do Cr₂O₃, enquanto o TiO₂ apresentou redução do desvio de 61,81% para 51,43% e MnO de 463,11% para 448,73% quando o oxigênio foi excluído.

Entre os silicatos, no diopsídio, a inclusão do oxigênio reduziu os desvios para SiO₂ (21,68% para 1,19%), FeO (155,61% para 23,06%), MgO (21,34% para 2,25%) e CaO (62,44% para 3,02%), enquanto Al₂O₃ apresentou comportamento oposto, com aumento do erro percentual de 56,48% para 106,90%. Entretanto, esse resultado deve ser interpretado com cautela, uma vez que o teor certificado de Al₂O₃ no padrão é de apenas 0,11%. Em concentrações tão baixas, pequenas diferenças absolutas entre os valores medidos e certificados resultam em grandes variações relativas do erro percentual, o que pode levar à superestimação da aparente influência da inclusão de oxigênio sobre esse elemento. Granada, osumilita e hornblenda apresentaram comportamento homogêneo, com redução dos desvios para todos os elementos analisados após a inclusão de oxigênio, sem exceções. A ausência de comportamentos discrepantes sugere que, nessas matrizes, a estimativa do oxigênio foi consistente com a estequiometria mineral, favorecendo as correções de matriz empregadas pelo algoritmo de Parâmetros Fundamentais e reduzindo sistematicamente os desvios em relação aos valores certificados. O zircão apresentou comportamento oposto, com desvios menores em relação a todos os elementos quando o oxigênio não foi considerado. Assim como na ilmenita, trata-se de um mineral de composição relativamente simples, dominado por SiO₂ e ZrO₂, de modo que incertezas na estimativa do oxigênio podem ser redistribuídas diretamente entre seus principais constituintes, afastando as concentrações calculadas dos valores certificados. Na benitoíta, apenas o BaO apresentou menor desvio quando o oxigênio foi excluído (7,57% para 1,22%), enquanto o SiO₂ e o TiO₂ foram favorecidos pela deconvolução com oxigênio, indo de 35,74% para 18,30% e 42,93% para 37,13%, respectivamente. Como o BaO é o elemento de maior número atômico da fase, pequenas alterações nas correções de matriz podem afetar seu balanço quantitativo de forma distinta da dos demais constituintes. De maneira semelhante, no microclínio, apenas o FeO apresentou melhor concordância com os valores certificados sem a inclusão do oxigênio (reduzindo de 44,92% para 6,93%), possivelmente por ocorrer em baixos teores em relação aos constituintes majoritários da fase, em especial o SiO₂, Al₂O₃ e K₂O.

Os fosfatos apresentaram o comportamento mais consistente entre todas as matrizes analisadas. Tanto o fosfato de Ce quanto o de Dy apresentaram redução dos desvios percentuais para todos os elementos avaliados (P₂O₅, Ce₂O₃ e Dy₂O₃) em mais de 50% quando o oxigênio foi incluído na deconvolução, sem exceções. Esse comportamento sugere que, para essas matrizes, a estimativa do teor de oxigênio realizada pelo algoritmo de Parâmetros Fundamentais representa adequadamente a estequiometria da fase, tornando as correções de absorção e de matriz mais consistentes e promovendo maior aproximação entre os teores quantificados e os valores

certificados. Diferentemente dos silicatos e dos óxidos, os fosfatos apresentaram comportamento uniforme, indicando que a inclusão do oxigênio favorece sistematicamente a modelagem dessa matriz pelo algoritmo *standardless*.

Em conjunto, os resultados demonstram que o efeito da inclusão do oxigênio não pode ser atribuído exclusivamente às características individuais dos elementos químicos, uma vez que FeO, TiO₂, MnO, MgO, Al₂O₃ e BaO apresentaram comportamentos distintos em diferentes minerais. Assim, a resposta da quantificação *standardless* é controlada principalmente pela interação entre a composição da matriz mineralógica, as proporções relativas dos elementos presentes e as correções de matriz empregadas pelo algoritmo de Parâmetros Fundamentais, não sendo possível estabelecer uma regra universal para a inclusão do oxigênio no processamento dos espectros.

5. CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que a influência da inclusão de oxigênio na quantificação *standardless* por μ FRX depende da matriz mineralógica, não sendo possível estabelecer uma estratégia única de processamento para todos os minerais. Enquanto os fosfatos apresentaram resposta sistematicamente favorável à inclusão do oxigênio, silicatos e óxidos exibiram comportamentos distintos entre minerais e elementos, evidenciando que a interação entre a composição da matriz e as correções do algoritmo de Parâmetros Fundamentais exerce papel determinante na acurácia da quantificação. Outro aspecto a ser investigado futuramente é a influência da baixa relação sinal ruído para os raios-X característicos de baixa energia dos elementos químicos de baixo número atômico na qualidade dos dados quantitativos de micro análises químicas de μ FRX.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos meus orientadores Felipe E. A. Alves e Flávia G. de Souza por todo conhecimento transmitido, à equipe do SCT por todo o auxílio e ao CETEM pelo suporte durante todo o projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARKER, R.D.; BARKER, S.L.L.; WILSON, S.A.; STOCK, E.D. Quantitative Mineral Mapping of Drill Core Surfaces I: a Method for μ XRF Mineral Calculation and Mapping of Hydrothermally Altered, Fine-Grained Sedimentary Rocks from a CarlinType Gold Deposit. *Economic Geology*, 116, 803-819, 2021.

FRIEL, J. J.; TERBORG, R.; LANGNER, S.; SALGE, T.; ROHDE, M.; BERLIN, J. & Bruker Nano GmbH. (2017). X-ray and image analysis in electron microscopy. Pro Business.

HILL, T., & SIRBESCU, M. (2022). Micro-XRF mapping of chemically zoned beryl: Fast, nondestructive, and precise. *Microscopy and Microanalysis*, 28(S1), 624-628.

JAROSEWICH, E. *Smithsonian Microbeam Standards*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, v. 107, n. 6, p. 681-685, 2002. DOI: 10.6028/jres.107.054.

SMITHSONIAN NATIONAL MUSEUM OF NATURAL HISTORY. *Smithsonian Microbeam Standards*. Washington, D.C.: Department of Mineral Sciences. Disponível em: <https://naturallhistory.si.edu/research/mineral-sciences/collections-overview/reference-materials/smithsonian-microbeam-standards>. Acesso em: 25 jul. 2026.