

TÉCNICAS ANALÍTICAS NUCLEARES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (ED-XRF) E POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)

VIRGÍLIO F. NASCIMENTO FILHO
Dept^o de Ciências Exatas/ESALQ
Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA
julho/99

I N D I C E		Pág.
1. INTRODUÇÃO		2
2. FUNDAMENTO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X		4
2.1. Excitação dos elementos		4
2.2. Dispersão dos raios X		12
2.3. Detecção e medida dos raios X		19
3. EQUAÇÃO FUNDAMENTAL		21
4. FUNDAMENTO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL		28
5. ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA		36
5.1. Fluorescência de raios X por dispersão de energia		36
5.2. Fluorescência de raios X por reflexão total		38
5.3. Limite de detecção		40
6. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA		42
6.1. Fluorescência de raios X por dispersão de energia		42
6.2. Fluorescência de raios X por reflexão total		45
7. LITERATURA CITADA		49

RESUMO

A técnica analítica nuclear de fluorescência de raios X (XRF) tem sido utilizada para a avaliação quali-quantitativa da composição química em vários tipos de amostras, de interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental. Esta técnica, por ser não destrutiva e instrumental, e por permitir a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo, tem um elevado potencial de aplicação em várias áreas, onde há necessidade de correlação entre os elementos essenciais e tóxicos. Este texto tem por objetivo uma introdução à fluorescência de raios X (XRF) e as suas variantes principais: por dispersão de energia (ED-XRF), por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF) e por reflexão total (TXRF).

TÉCNICAS ANALÍTICAS NUCLEARES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (ED-XRF) E POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)

VIRGÍLIO F. NASCIMENTO FILHO
Dept^o de Ciências Exatas/ESALQ
Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA

julho/99

1. INTRODUÇÃO

A análise multielementar instrumental por **fluorescência de raios X** (XRF) é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada. Até 1966 a XRF era realizada unicamente por espectrômetros por **dispersão por comprimento de onda** (WD-XRF, abreviação de *wavelength dispersive X-ray fluorescence*), baseados na lei de Bragg, os quais necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector^[60].

Com o desenvolvimento do **detector semicondutor de Si(Li)**, capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por **dispersão de energia** (ED-XRF, *energy dispersive X-ray fluorescence*), também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, com instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático^[14, 57, 63, 132].

Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou seqüencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico. Para amostras líquidas pode-se recorrer a uma pré-concentração, empregando-se troca iônica, precipitação, quelação, etc.

Apresenta uma alta velocidade analítica para análise semi-quantitativa de amostras de interesse agroindustrial, geológico e ambiental quando se utiliza tubos de raios X na excitação. Tem-se também utilizado fontes radioativas emissoras de raios X e/ou gama de baixa energia (⁵⁵Fe, ⁵⁷Co, ¹⁰⁹Cd, ²³⁸Pu, ²⁴¹Am) substituindo os tubos de raios X na excitação, tornando a análise ainda mais simples, barata e de maior facilidade de operação, mas com a

desvantagem de perda de sensibilidade analítica. Mesmo assim, a ED-XRF com excitação por fontes radioativas tem encontrado inúmeras aplicações, principalmente na área industrial, geológica e de prospecção mineral, onde não há necessidade de uma alta sensibilidade analítica.

Uma variante da fluorescência de raios X por dispersão de energia, denominada de **Reflexão Total** (TXRF), vem sendo bastante desenvolvida nos últimos anos e tem sido aplicada principalmente na análise de elementos traços (na faixa de ppb) em amostras líquidas (da ordem de microlitros), em pesquisas ligadas ao Monitoramento Ambiental, Oceanografia, Biologia, Medicina, Indústria, Mineralogia, etc., especificamente em análises de águas superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, fluídos biológicos e controle de qualidade de produtos de alta pureza.

Esta técnica de TXRF pode também ser aplicada para materiais sólidos (solo, sedimento, filtros de ar, materiais particulados, etc.), devendo ser precedida de digestão química e diluição apropriada, como as utilizadas em fotometria de chama, espectrofotometria, absorção/emissão atômica (AES) e suas variantes (ICP/ AES, ICP/MS), e para este tipo de amostra, apresenta a vantagem de necessitar diminutas quantidades (da ordem de miligramas) para a digestão ^[71].

Em análises quantitativas a ED-XRF, assim como a WD-XRF, tem a desvantagem de requerer métodos para correção do efeito de matriz, como absorção e reforço (*enhancement*) dos raios X característicos, devido às interações entre os elementos componentes da amostra ^[134, 138, 158, 173, 175].

Estes efeitos não ocorrem na TXRF, pois são utilizadas quantidades muito pequenas das amostras (< 10 µl de amostras líquidas e evaporados ou < 10 µg de amostras sólidas) depositadas em um suporte, de modo a formar um filme fino. Dessa forma, não há necessidade de correção para o efeito matriz, podendo-se utilizar nas análises quantitativas uma regressão linear simples entre as intensidades dos raios X e as concentrações dos elementos presentes nas amostras.

A técnica de ED-XRF, de menor complexidade instrumental que a WD-XRF, tem sido muito usada nos últimos anos, tanto para análise qualitativa quanto para quantitativa, podendo atingir limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm para amostras sólidas (sem tratamento químico) e da ordem de 1 a 20 ppb para amostras líquidas (com tratamento de pré-concentração). Tem ganhado importância em análises multielementares instrumentais, devido a sua simplicidade, velocidade e custo analítico, e vem se despontando de grande importância nas análises multi-elementar em amostras oriundas de sistemas biológicos, devido às interações metabólicas existentes entre os macro e microelementos.

Entre as vantagens da fluorescência de raios X para a análise química de elementos pode-se citar: (a) adaptabilidade para automação, (b) análise

rápida multielementar, muito importante devido a interdependência entre os micronutrientes nos sistemas biológicos, (c) preparação simplificada da amostra e (d) limite de detectabilidade dentro do exigido por muitas amostras biológicas.

2. FUNDAMENTO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise por fluorescência de raios X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra ^[19, 57]. Os raios X emitidos por tubos de raios X, ou raios X ou gama por uma fonte radioativa, excitam os elementos que constituem, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X.

2.1. Excitação dos elementos

Para provocar a emissão dos raios X característicos dos elementos que constituem a amostra, a excitação pode ser feita de várias maneiras: excitação por partículas aceleradas como elétrons, prótons ou íons; excitação por raios X, partículas alfa, partículas beta negativas ou raios gama emitidos por radionuclídeos, além do processo mais utilizado até recentemente, que é através raios X gerados em tubos.

Nos processos onde se utilizam elétrons, prótons ou íons, e também máquinas geradoras de raios X, há necessidade de se ter instrumentação eletroeletrônica capaz de produzir altas diferenças de potencial elétrico (alta tensão), extremamente estáveis, e portanto são sofisticadas e caras. Quando se emprega fontes radioativas, emissoras de partículas alfa, beta negativas, raios X ou gama de baixa energia, não há necessidade desse equipamento eletroeletrônico e são baratas e extremamente compactas, mas tem as desvantagens de requererem blindagem radiológica devido à exposição contínua e de terem intensidades relativamente inferiores às máquinas geradoras de raios X.

Das fontes excitadoras, as máquinas de raios X tem sido as mais utilizadas, mas em análises de amostras com teores não muito baixos tem-se empregado fontes radioativas, e dependendo do radionuclídeo utilizado, pode-se focar uma faixa ou outra de elementos de interesse.

Dentre os radionuclídeos utilizados como fontes radioativas, os mais interessantes do ponto de vista experimental tem sido aqueles que se desintegram por captura eletrônica, como o ^{55}Fe (com meia-vida física de 2,7 anos; emissor de raios X Mn-K α , de 5,9 keV) e ^{109}Cd (1,27 anos; raios X Ag-K α , 22,2 keV), ou por emissão de partícula alfa, como o ^{238}Pu (86,4 anos; raios X U-L, de 13,6 e 17,2 keV) e ^{241}Am (428 anos; emissor de raios X Np-L de 13,9 e 17,7 keV, ainda raios gama de 59,5 keV). Na tabela 1 estão relacionados os principais radionuclídeos utilizados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia.

Para haver produção de raios X característicos há necessidade de se retirar elétrons localizados nas camadas mais internas dos átomos, por exemplo camada K, e para isto a energia mínima deve ser superior a energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação eletrônica ou também de corte de absorção .

Esta energia de ligação eletrônica pode ser calculada de modo aproximado, aplicando-se a teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio e átomos hidrogenóides, e posteriormente, fazendo-se algumas considerações sobre as experiências de Moseley. Desse modo, a equação 1 permite o cálculo aproximado dessa energia para os elétrons das camadas K e L dos átomos de um elemento.

$$E = \frac{me^4(Z-b)^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (1)$$

onde:

E = energia de ligação eletrônica (joules),

m = massa de repouso do elétron = $9,11 \cdot 10^{-31}$ kilogramas,

e = carga elétrica do elétron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ coulombs,

Z = número atômico do elemento emissor dos raios X,

b = constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente.

ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo = $8,8534 \cdot 10^{-12}$ coulombs.newton $^{-1}$.metro $^{-2}$,

h = constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-34}$ joules.s, e

n = n^o quântico principal do nível eletrônico ($n = 1$ para camada K, $n = 2$ para camada L, etc.),

Tabela 1 - Principais radionuclídeos utilizados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia ^[57].

radio-nuclídeo	meia-vida (anos)	tipo de desintegração *	energia do fóton (keV)	emissão (%)
Fe-55	2,7	CE	6 (Mn K)	28,5
Pu-238	86,4	α	12-17 (U L)	13,0
Cd-109	1,29	CE	22 (Ag K)	107,0
			88 γ	4,0
I-125	0,16	CE	27 (Te K)	138,0
			35 γ	7,0
Pb-210	22	β	11-13 (Bi L)	24,0
			47 γ	4,0
Am-241	428	α	14-21 (Np L)	37,0
			60 γ	36,0
Gd-153	0,65	CE	41 (Eu K)	110,0
			70 γ	2,6
			97 γ	30,0
			103 γ	20,0
Co-57	0,74	CE	6,4 (Fe K)	
			14 γ	8,2
			122 γ	88,9
			136 γ	8,8

* CE = captura eletrônica
 α = partícula alfa
 β = partícula beta negativa
 γ = raio gama

Substituindo-se na equação 1 os valores das constantes no sistema internacional de unidades, a energia do raio X (em joules) é dada por:

$$E = 2,18 \cdot 10^{-18} \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (2)$$

e sabendo-se que **1 elétronvolt = 1 eV = 1,6.10⁻¹⁹ joules**, a equação 2 pode ser reescrita em termos de elétronvolts:

$$E = 13,65 \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (3)$$

Pode ser observado nesta equação que a energia de ligação para uma dada camada é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico **Z** do

elemento. Assim, para retirar elétrons da camada K dos elementos Al, Fe e Te, de números atômicos 13, 26 e 52, respectivamente, são necessários 1,560 - 7,114 e 31,814 keV para a camada K e 0,074 - 0,723 e 4,612 keV para a camada L.

Após ocorrer a ionização, um elétron mais externo tende a ocupar a vacância, e desse modo há emissão de raio X, de energia característica, cujo valor depende da diferença da energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos. Consequentemente, a energia do raio X também é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento excitado, quando se considera o mesmo salto quântico.

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad (4)$$

sendo:

E_x = energia do raio X característico emitido, e

E_{ni} , E_{nf} = energias do elétron nos níveis inicial e final, respectivamente.

Em equipamentos de fluorescência de raios X que fazem uso da dispersão de energia, utilizando-se detectores semicondutores na detecção dos raios X emitidos pela amostra, esta equação é fundamental para se entender a proporcionalidade entre a energia (ou amplitude do pulso eletrônico produzido no detector) e o elemento a ser analisado.

Em equipamentos que fazem uso da dispersão por comprimento de onda de acordo com a lei de Bragg (com utilização de cristais de difração com distâncias interplanares conhecidas) é mais interessante se ter a relação entre o comprimento de onda dos raios X característicos e o número atômico do elemento a ser analisado. Neste caso, na equação 1 a energia E do raio X pode ser substituída pelo respectivo comprimento de onda λ , empregando-se a equação de Planck:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

onde:

c = velocidade da luz no vácuo = $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹.

λ = comprimento de onda (metros).

Sendo h e c constantes, podem ser substituídas por seus valores, e lembrando que $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ joules e $1 \text{ nm} = 10^{-9}$ m, pode-se reescrever a equação de Planck na forma:

$$E \cdot \lambda = 1240 \text{ eV} \cdot \text{nm} \quad (6)$$

Analisando-se as equações 3 e 5, pode-se notar que o comprimento de onda λ do raio X emitido é inversamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento excitado.

A título de exemplificação, aplicando-se a equação 2 ou 3 pode-se estimar as energias dos raios X emitidos pelo átomo de molibdênio ($Z = 42$): retirando-se um elétron da camada K, um elétron da camada L pode ocupar esta vaga, tendo-se então um salto quântico de $n = 2$ para $n = 1$ (linha $K\alpha$). Neste caso, pela equação 3 a energia do raio X seria de 17178 eV ou 17,18 keV, valor bem próximo ao tabelado, que corresponde a 17,42 keV ^[46]. Utilizando-se a equação 5, pode-se estimar o comprimento de onda linha $K\alpha$ do molibdênio, ou seja 0,0723 nm, enquanto que o valor obtido por Moseley experimentalmente foi de 0,0721 nm.

No caso do ferro ($Z = 26$), um salto quântico de $n = 2$ para $n = 1$, tem-se a produção de um raio X $K\alpha$ de 6,40 keV ou 0,194 nm. Além dessa transição eletrônica, pode haver ainda um salto quântico da camada M para a camada K, dando origem aos raios X $K\beta$ de 7,06 keV ou 0,176 nm, conforme indica a Figura 1.

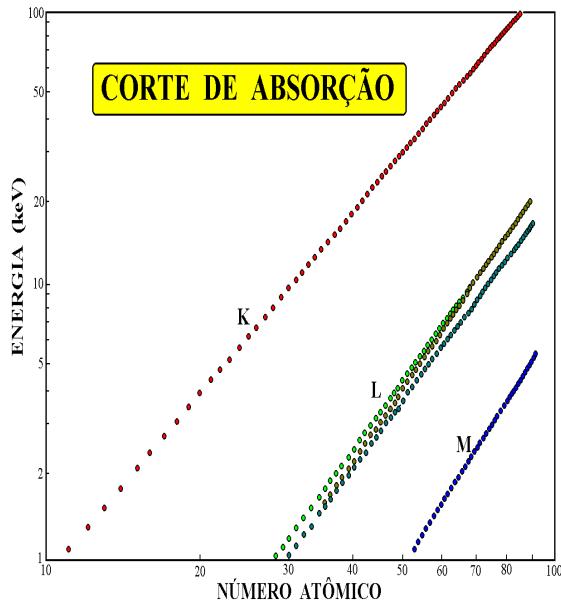


Figura 1 - Energia de ligação (ou corte de absorção) dos elétrons nas camadas K, L e M em função do número atômico.

Na realidade essas considerações são tanto quanto simplistas, pois foi considerado que os elétrons da mesma camada tem a mesma energia. Com mais detalhes, sabe-se que os elétrons se distribuem em sub-níveis, tendo os

elétrons energias próximas, conforme pode ser visualizado nas Figuras 1, 2 (para o ferro) e 3 (para o molibdênio).

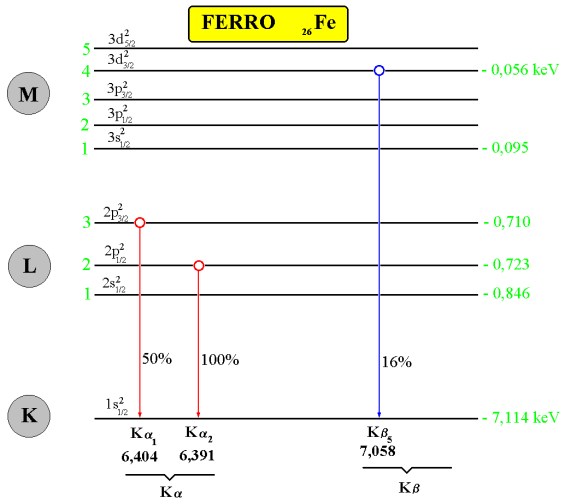


Figura 2 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo ferro.

Figura 3 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo molibdênio.

Assim, um elétron no átomo de ferro saltando do sub-nível L_2 para o nível K, há emissão do raio X $K\alpha_2$ de 6,391 keV, enquanto que no salto $L_3 \rightarrow K$ a energia do raio X $K\alpha_1$ seria de 6,404 keV, devendo ainda ser considerado que a transição $L_1 \rightarrow K$ não ocorre, sendo chamada "transição proibida".

A transição $L_3 \rightarrow K$ e a $L_2 \rightarrow K$ tem energias muito próximas, não sendo possível separar esses raios X, mesmo utilizando um detector de alta resolução, como Si(Li). Assim, normalmente essas duas transições são englobadas em uma chamada $K\alpha$, com energia média de 6,40 keV. O mesmo acontece para as energias dos raios X oriundos dos saltos quânticos dos sub-níveis da camada M para a camada K, sendo englobados com a denominação genérica de raios X $K\beta$, conforme pode ser visualizado nas Figuras 2 e 3.

Para elementos mais pesados, de números atômicos mais elevados, a existência de outros sub-níveis torna o assunto ainda mais complexo, como pode ser visto na Figura 3 para o Mo. Devido a isso, há necessidade de uma notação especial e a mais utilizada é a de Siegbahn^[132], de 1965 (Figura 4), apesar da IUPAC^[61] recomendar a notação direta nível final - nível inicial, ou seja, representar os raios X $K\alpha_2$, $K\alpha_1$ e $K\alpha$ da notação de Siegbahn por K- L_2 , K- L_3 e K-L, respectivamente.

Figura 4 - Notação de Siegbahn para as transições eletrônicas, na produção dos raios X característicos de um elemento qualquer.

Conforme mostra a Figura 3, mesmo para o Mo ($Z = 42$), os raios X $K\beta_1$, $K\beta_2$, etc., tem energias muito próximas, não sendo possível a separação desses raios X e sendo frequentemente reunidos sob a denominação genérica de raios X $K\alpha$. Desse modo, os raios X emitidos por um elemento são reunidos sob a denominação $K\alpha$ e $K\beta$, devido às transições $L \rightarrow K$ e $M \rightarrow K$, respectivamente, e os raios X devido a transição $M \rightarrow L$ são denominados de $L\alpha$, $L\beta$, etc. (Figura 5).

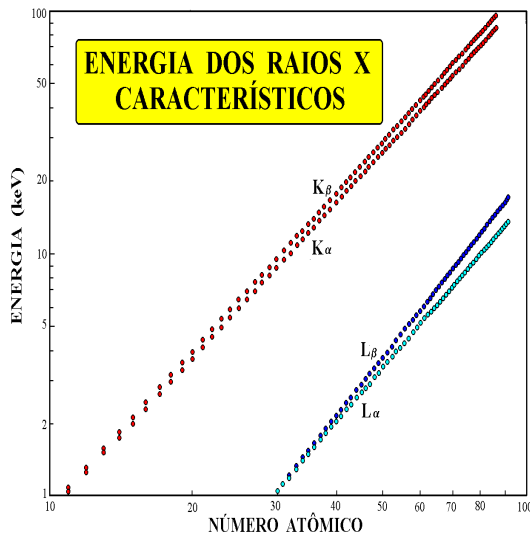


Figura 5 - Energia dos raios X característicos $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ em função do número atômico.

Algumas vezes, os raios X característicos interagem com elétrons mais externos do próprio átomo, e desse modo, ao invés de ser emitidos raios X característicos são emitidos elétrons, denominados elétrons Auger, conforme pode ser visualizado na Figura 6, de energias também características, base da espectroscopia Auger.

Assim, pode-se definir o rendimento de fluorescência como o número de raios X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada, representado na Figura 7. Pode ser notado o baixo rendimento de fluorescência da camada K para os elementos leves (de número atômico abaixo de 20), da camada L até para os elementos de número atômico 60 e da camada M para praticamente para todos os elementos.

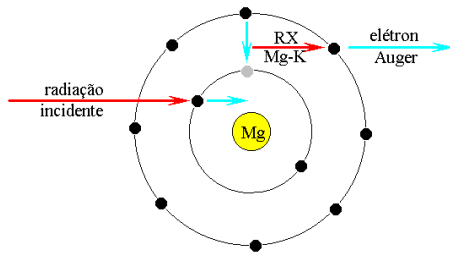


Figura 6 - Representação esquemática do efeito Auger.

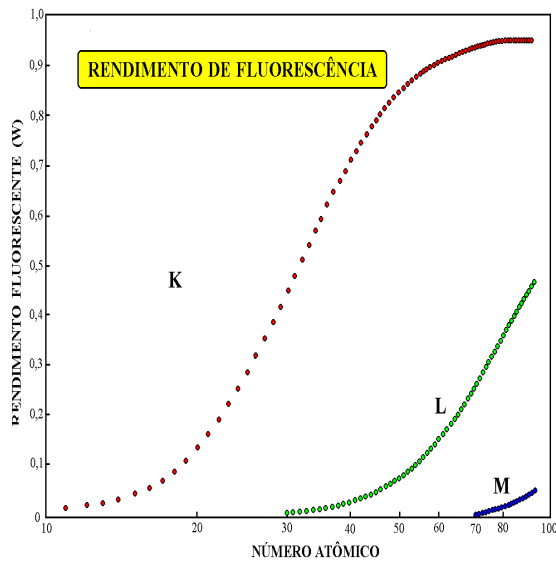


Figura 7 - Rendimento da fluorescência das camadas K, L e M em função do número atômico.

2.2. Dispersão dos raios X

Os métodos de dispersão usados na maioria dos espectrômetros de raios X podem ser classificados em duas categorias: dispersão por comprimento de onda (WD-XRF) e dispersão de energia (ED-XRF), também chamado de não dispersivo, ilustrados esquematicamente na Figura 8.

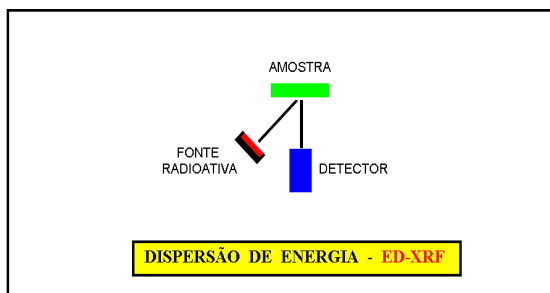
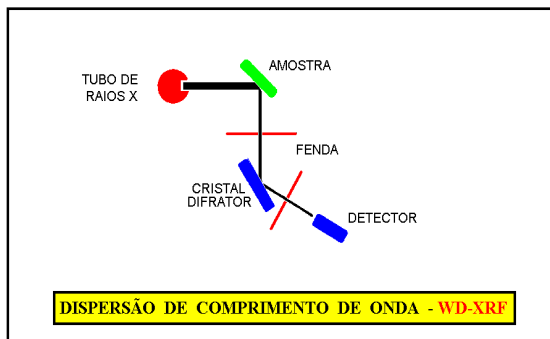


Figura 8 - Representação esquemática da fluorescência de raios X por dispersão por comprimento de onda e por energia.

No método dispersão por comprimento de onda (WD-XRF) os raios X característicos são selecionados por um cristal difrator de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo a lei de Bragg da difração. Neste caso, o comprimento de onda selecionado ou difratado pode ser calculado pela equação da lei de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (7)$$

onde:

λ = comprimento de onda dos raios X difratados (em nm),

d = distância interplanar do cristal difrator (em nm),

θ = ângulo entre a direção do feixe de raios X incidente e superfície do cristal, ou ângulo de incidência, e

n = número inteiro = 1, 2, 3, ..., também chamado de ordem.

Desse modo, para selecionar o raio X emitido pelo Fe (6,4 keV ou 0,194 nm), empregando-se um cristal plano de fluoreto de lítio (LiF, com clivagem 200), com distância interplanar d de 0,201 nm, o ângulo θ entre os raios X incidentes e a superfície do cristal deve ser de $28^{\circ} 50'$, de acordo com a lei de Bragg, enquanto que os raios X de outras energias emitidos pelo Mn e Co são espalhados aleatoriamente, em qualquer ângulo. Um desenho simplificado da difração do raio X de 0,194 nm de comprimento de onda característico do ferro pode ser visto na Figura 9.

LEI DE BRAGG DA DIFRAÇÃO

$$\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta \quad \theta = \text{arc sen } (\lambda/2d)$$

cristal LiF (200) $d = 0,201 \text{ nm}$

raios X Fe K_{α} $6,40 \text{ keV} \rightarrow \lambda = 0,194 \text{ nm}$

\therefore ângulo de difração $\rightarrow \theta = 28^{\circ} 50' \rightarrow 2\theta = 57^{\circ} 40'$

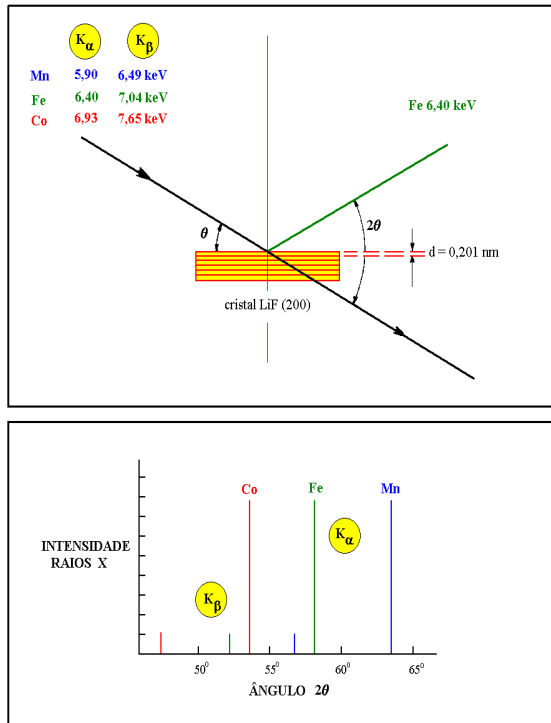


Figura 9 - Representação esquemática da lei de Bragg, mostrando a dispersão do raio X K_{α} do ferro, utilizando-se um cristal de fluoreto de lítio (LiF 200), com distância interplanar de 0,201 nm.

Deve ser notado que para se selecionar outros comprimentos de onda emitidos por outros elementos, o ângulo de incidência θ deve ser alterado. Por exemplo, para selecionar os raios X do Co de 6,92 keV ou 0,179 nm, o ângulo deve ser alterado para $26^{\circ} 26'$, utilizando-se o mesmo cristal LiF 200.

Após a seleção do raio X desejado, esse deve ser detectado e para isso há necessidade de se colocar um detector na direção do feixe de raios X difratado. Pela Figura 9 pode ser visto que o feixe difratado forma um ângulo de 2θ com relação à direção do feixe incidente no cristal e assim, deve haver uma rotação do cristal em sincronismo com a rotação do detector de raios X, conforme pode ser visualizado de modo esquemático na Figura 10. Nesta Figura é mostrado um registro gráfico do espectro de raios X obtido em um instrumento de fluorescência de raios X por dispersão por comprimento de onda para uma amostra metálica.

ESPECTRÔMETRO DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA

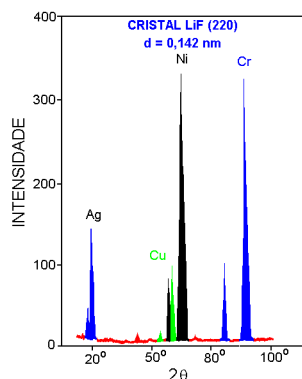
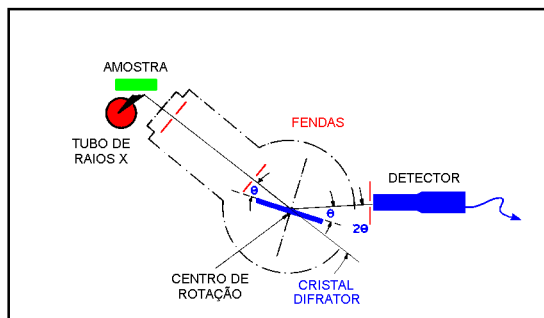


Figura 10 - Esquema simplificado de um espectrógrafo de raios X por dispersão de comprimento de onda com cristal plano e excitação por tubo de raios X, e espectro de emissão de raios X de uma liga de cobre e prata, revestida com níquel e cromo, obtido por dispersão de comprimento de onda^[38].

Outro método analítico é o de dispersão de energia (ED-XRF), onde os raios X são selecionados através dos pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, sendo estes pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios X. Os detectores mais utilizados são os cintiladores sólidos de NaI(Tl) e os semicondutores de Si(Li), Ge(Li) e Ge hiperpuro.

Na Figura 11 encontra-se um esquema de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia, empregando-se uma fonte radioativa excitadora para produção de raios X na amostra. Deve ser notado que nesta técnica por dispersão de energia não há necessidade de rotação síncrona entre o detector e o cristal de difração, e portanto não há partes móveis.

A Figura 12 mostra um espectro de pulsos produzidos em um espectrômetro por dispersão de energia, usando uma fonte radioativa de ^{55}Fe na excitação e um detector semiconductor de Si(Li) na detecção dos raios X, para uma amostra de fígado bovino e folhas de pomar, excitadas de diferentes modos^[37]. Nas figuras 13 e 14 são apresentados espectros de solos argiloso e arenoso, tratados e não tratados com vinhaça, excitados com fontes radioativas de ^{55}Fe e ^{109}Cd ^[140, 141].

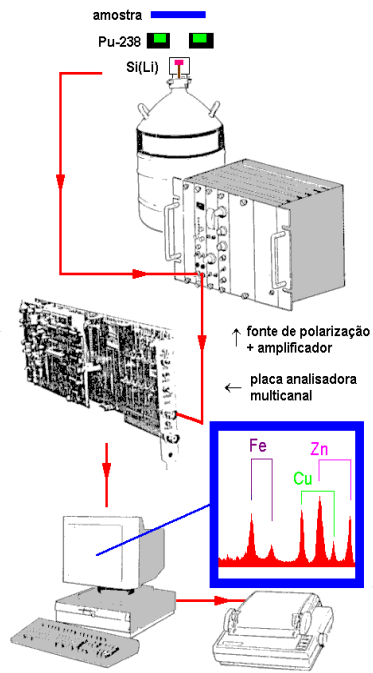


Figura 11 - Esquema simplificado de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia e excitação por fonte radioativa.

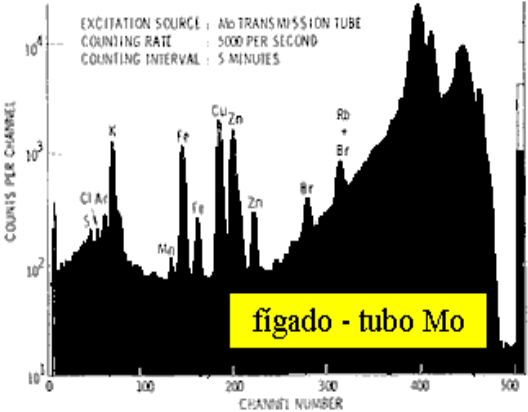
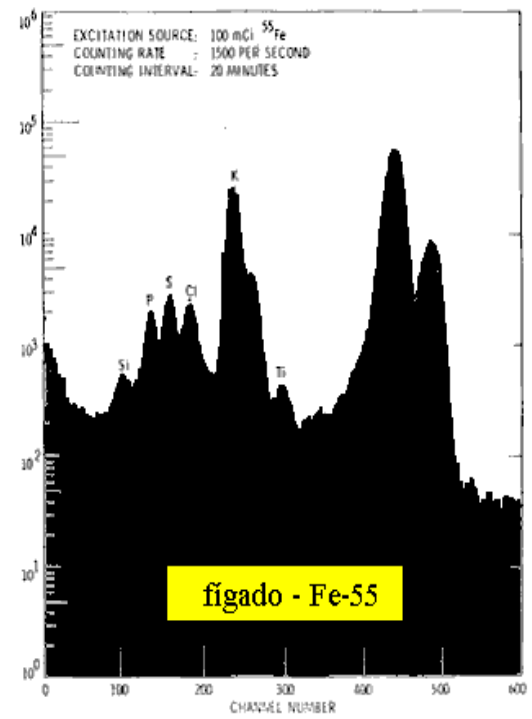
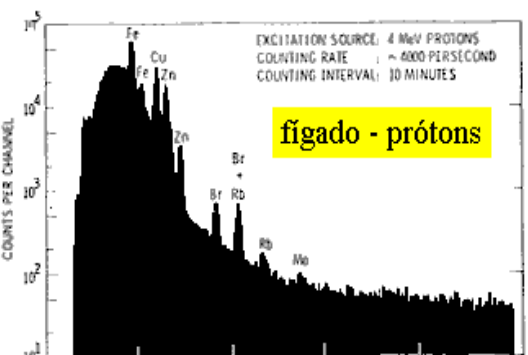
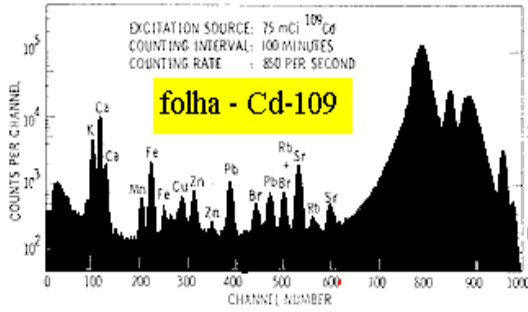
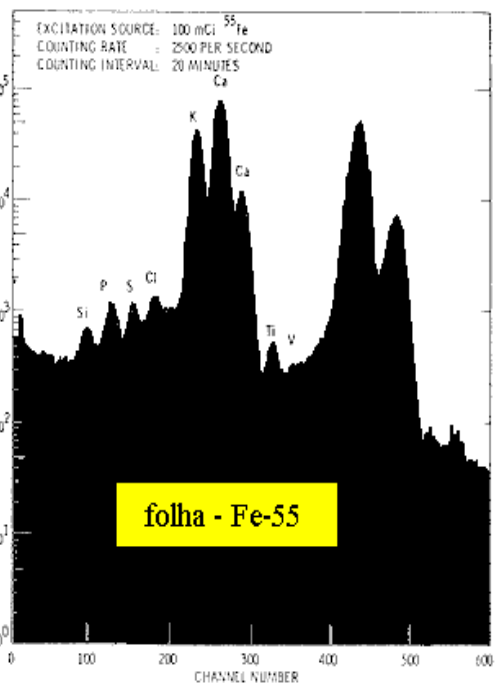
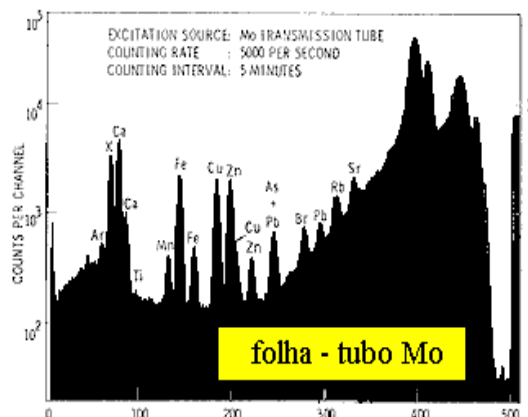


Figura 12 - Espectros de pulsos de raios X de amostras de fígado bovino e folhas de pomar (*orchard leaves*), obtidos por dispersão de energia - detector semicondutor de Si(Li) e excitação por fonte radioativa de 3,7 GBq de ^{55}Fe , 2,8 GBq de ^{109}Cd , por tubo de raios X com alvo de Mo e por prótons de 4 MeV [37].

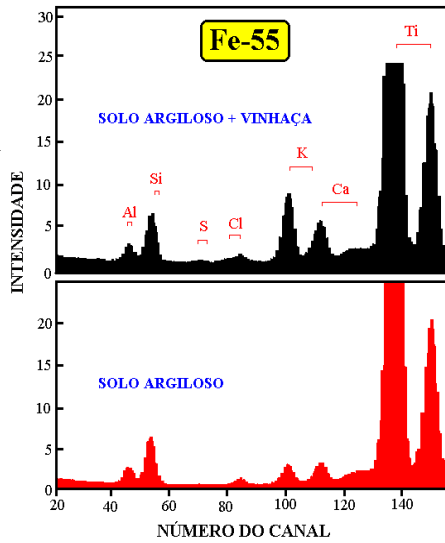


Figura 13 - Espectros de pulsos de raios X de amostras de solo argiloso, tratado e não tratado com vinhaça, obtidos por dispersão de energia - detector semicondutor de Si(Li) e excitação por fonte radioativa de 3,7 GBq de ^{55}Fe [140, 141].

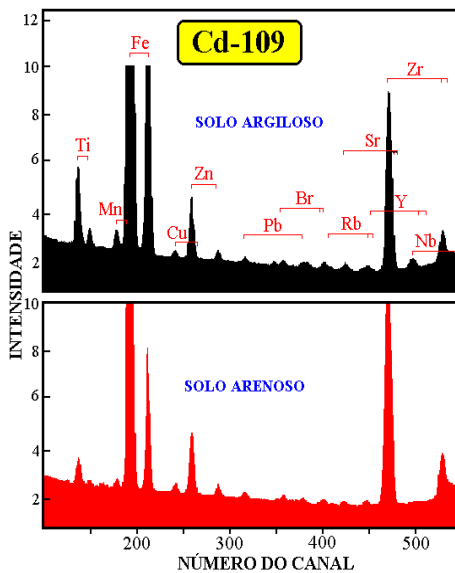


Figura 14 - Espectros de pulsos de raios X de amostras de solos argiloso e arenoso, obtidos por dispersão de energia - detector semicondutor de Si(Li) e excitação por fonte radioativa de 370 MBq de ^{109}Cd [140, 141].

2.3. Detecção e medida dos raios X

Nos sistemas de análise por fluorescência de raios X por dispersão por comprimento de onda (WD-XRF) são normalmente empregados os detectores proporcional e o cristal cintilador sólido NaI(Tl) para a detecção dos raios X característicos. O detector proporcional normalmente é utilizado para raios X de baixa energia ou "moles" (na faixa de 1 a 15 keV), onde tem uma alta eficiência de detecção, enquanto que cristal cintilador são utilizados para raios X de alta energia ou "duros" (na faixa de 15 a 100 keV), devido a sua maior eficiência de detecção.

Deve ser lembrado que nesse sistema, a separação ou seleção dos raios X é feita através do cristal de difração, não havendo necessidade de um detector de alta resolução (como os detectores semicondutores), que discrimine os comprimentos de onda ou as energias dos vários raios X emitidos pela amostra. Este detector deve ter um baixo tempo morto, e por isso normalmente se utiliza um detector proporcional ou cintilador sólido, e não o detector Geiger-Mueller.

Já no outro sistema, fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), emprega-se um detector de alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Nesse caso, o mais empregado é o detector de silício ativado com lítio, Si(Li), e algumas vezes o de germânio. A Figura 15 mostra a resolução para os detectores mencionados (com exceção do detector GM) para os raios X de 22,1 e 25,2 keV emitidos pela prata.

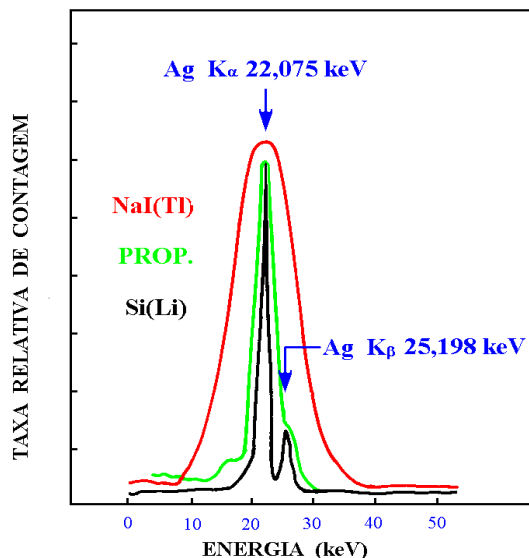


Figura 15 - Resolução de alguns detectores para os raios X característicos emitidos pela prata.

O de Si(Li) é empregado na detecção de raios X $K\alpha$ emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de 13 (Al) a 50 (Sn) e raios X L dos elementos pesados. Devido a sua baixa eficiência para raios X de baixa energia, não são aconselháveis na detecção dos raios X emitidos por elementos leves, ou seja, de número atômico menor que 13.

Para os raios X K de alta energia, emitidos pelos elementos de número atômico alto ($Z > 50$), é mais aconselhável o uso de detector de Ge(Li), devido a sua maior eficiência do que o detector de Si(Li) nesta região. A Figura 16 apresenta um gráfico de eficiência de detecção desses detectores semicondutores em função da energia dos raios X. A principal desvantagem encontrada nesses detectores é a alta mobilidade do lítio à temperatura ambiente, causando a deterioração nas características dos detectores, e conseqüentemente devem ser mantidos permanentemente à temperatura do nitrogênio líquido ($- 180\text{ }^{\circ}\text{C}$).

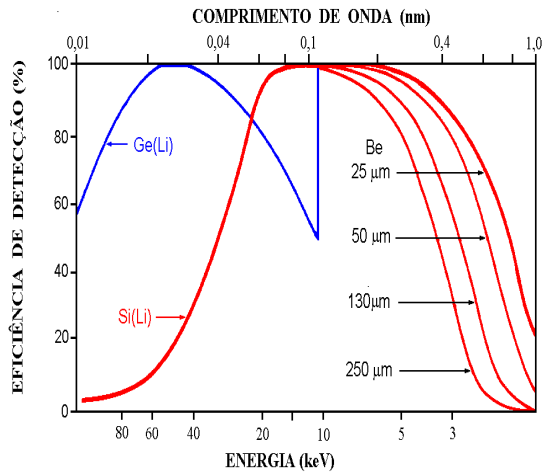


Figura 16 - Eficiência relativa de detecção para os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li), de 3 e 5 mm de espessura, respectivamente, em função da energia ou comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras de janela de berílio (25 a 250 μm).

Na análise por dispersão por comprimento de onda são utilizados, além dos detectores proporcional e cintilador sólido, alguns componentes eletrônicos. Assim, os pulsos produzidos por esses detectores são enviados a um medidor de taxa de contagem, acoplado a um registrador gráfico e, algumas vezes, a uma impressora. Desse modo, obtêm-se o gráfico mostrado na Figura 10, onde a altura do pico registrado no gráfico é proporcional à intensidade do raio X emitido por um elemento e este por sua vez, proporcional à concentração do elemento na amostra.

Na análise por dispersão de energia se utiliza um analisador de pulsos multicanal, acoplado também a um registrador gráfico e uma impressora de dados. Nesse caso, a área sob o pico também é proporcional à intensidade do raio X emitido por um elemento e conseqüentemente proporcional a sua concentração na amostra, conforme pode ser notado nas figuras 12 a 14.

Em ambos os casos, a tendência atual é substituir os registradores gráficos por microcomputadores, que devidamente programados podem medir de modo automático a altura dos picos e as áreas sob os picos, e conseqüentemente calcular a concentração dos elementos nas amostras [60, 166, 172] e com o auxílio de uma impressora gráfica tem-se os dados ou gráficos impressos, além de ter a vantagem de possibilitar o arquivamento de dados das amostras analisadas.

3. EQUAÇÃO FUNDAMENTAL

Para excitação monoenergética, como as obtidas em tubos de raios X (com irradiação direta, utilizando-se filtros, ou indireta, com alvos secundários) e fontes radioativas, há uma relação simples entre a intensidade de uma linha característica ($K\alpha$ e $L\alpha$) e a concentração de um elemento na amostra.

Assumindo uma amostra homogênea com espessura uniforme D e desprezando os efeitos de reforço (*enhancement*), a intensidade da linha $K\alpha$ de um elemento de interesse produzida numa camada dx a uma profundidade x (Figura 17) é produto de três probabilidades:

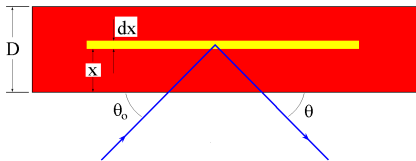


Figura 17 - Representação esquemática da geometria de excitação para feixe monoenergético em fluorescência de raios X..

1. A probabilidade P_1 da radiação de excitação atingir a camada dx a uma profundidade x :

2.

$$P_1 = e^{-\mu_0 \cdot \rho_0 \cdot x / \sin \theta_0} \quad (8)$$

onde:

μ_0 = coeficiente de absorção de massa da matriz ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) na energia dos fótons incidentes,

ρ_0 = densidade da matriz ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

θ_o = ângulo de incidência (entre a direção do feixe incidente e a superfície da amostra).

O valor de μ_o pode ser calculado como a somatória dos produtos dos coeficientes de absorção de massa pela fração em massa de todos os elementos presentes na amostra. A Figura 18 ilustra a dependência deste coeficiente em função da energia da radiação para os elementos Ca, Cu e U, onde pode ser notado os cortes de absorção da camada K para os dois primeiros elementos, e os cortes K, L (com 3 sub-níveis) e M (com 5 sub-níveis) para o U.

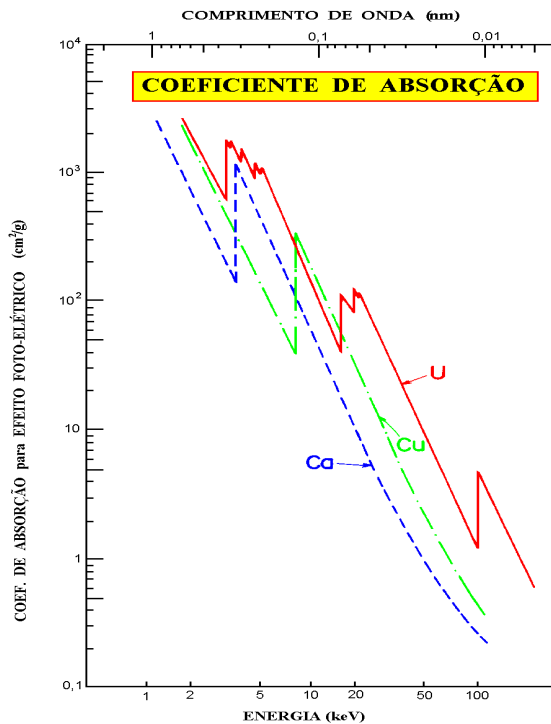


Figura 18 - Dependência do coeficiente de absorção de massa em função da energia, para os elementos cálcio, cobre e urânio.

2. A probabilidade P_2 da radiação de excitação produzir uma vacância nos átomos de um elemento de interesse contidos na camada dx , com consequente produção de raios X característicos:

$$P_2 = \tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \cdot \rho \cdot dx \quad (9)$$

onde:

τ = coeficiente de absorção de massa para efeito fotoelétrico do elemento de interesse ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) na energia de excitação,

w = rendimento de fluorescência da camada K,

j = razão de salto (*jump ratio*) $K \rightarrow L$,
 f = fração de fótons K emitidos como raios $K\alpha$ característicos, e
 ρ = "densidade" (g.cm^{-3}) ou concentração do elemento de interesse em base de volume na camada dx .

O coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico exatamente na energia do corte de absorção (Figura 18) tem dois valores: um superior, que indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas $K, L, M, \text{etc.}$, e um inferior, que indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas, com exceção da camada K (ou seja, camadas $L, M, \text{etc.}$).

Desse modo, a razão entre os valores superior e inferior, denominada de razão de salto ou *jump ratio* (Figura 19), indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas em relação à probabilidade das camadas $L, M, \text{etc.}$ Por outro lado, o termo $(1-1/j)$ representa probabilidade de se ionizar a camada K em relação a todas as camadas $K, L, M, \text{etc.}$, e assim o termo $\tau \cdot (1-1/j)$ representa o número de ionizações ocorridas na camada K (Figura 19).

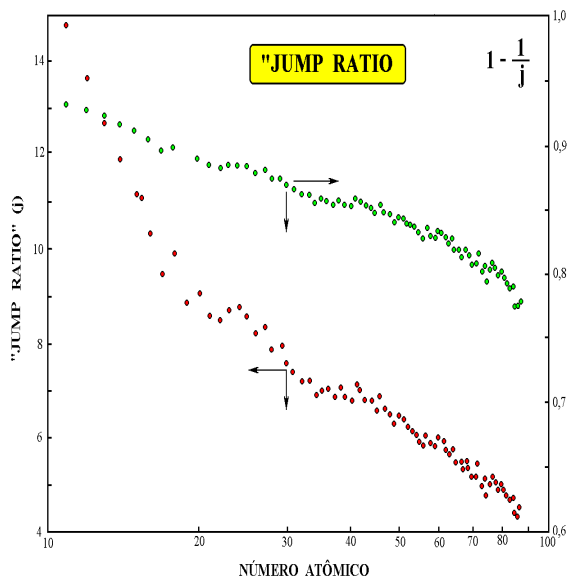


Figura 19 - Valores da razão de salto (*jump ratio*) em função do número atômico.

Os parâmetros fundamentais τ, w, j e f para um dado elemento depende unicamente da energia de excitação e podem ser agrupados em um único termo K , denominado de constante dos parâmetros fundamentais, e assim a equação 9 pode ser reescrita como:

$$P_2 = K \cdot \rho \cdot dx \tag{10}$$

onde:

$$K = \tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \quad (11)$$

3. A probabilidade P_3 do raio X $K\alpha$ característico produzido na camada dx não ser absorvido na espessura x e atingir o detector, produzindo um pulso eletrônico (ou uma contagem), é dada por:

$$P_3 = e^{-\mu \cdot \rho_0 \cdot x / \sin\theta} \cdot \varepsilon \quad (12)$$

onde:

μ = coeficiente de absorção de massa da matriz ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),

ε = eficiência do detector na energia dos fótons característicos, e

θ = ângulo de emergência (entre a superfície da amostra e a direção do feixe emergente).

A eficiência ε do detector pode ser calculada teoricamente a partir das dimensões dos componentes do detector (camadas ativa e morta de Si, camada de ouro, janela de Be, etc.) especificados pelo fabricante, distância entre a amostra e detector, e condições de excitação (sob vácuo, ar ou gás hélio). Desse modo, alguns autores ^[139, 143] calcularam a eficiência para um detector de Si(Li) na faixa dos elementos de número atômico 13 (Al) a 22 (Ti), excitados com ^{55}Fe sob vácuo, e na faixa de 19 (K) a 42 (Mo), excitados por ^{109}Cd , sem a realização de vácuo (Figura 20).

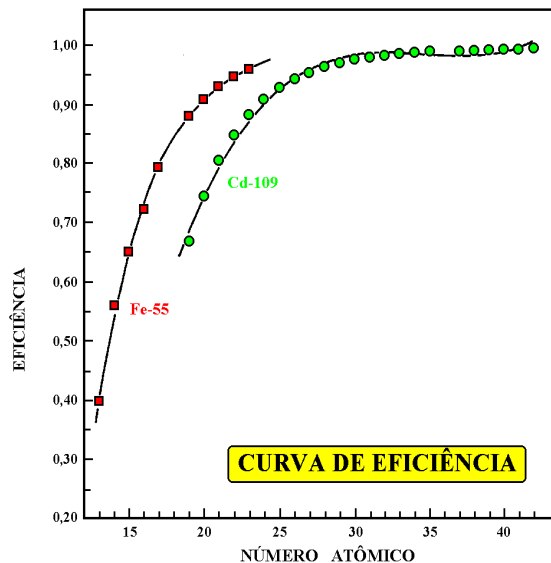


Figura 20 - Eficiência para um detector de Si(Li) na faixa dos elementos de número atômico 13 (Al) a 22 (Ti), excitados com ^{55}Fe sob vácuo, e na faixa de 19 (K) a 42 (Mo), excitados por ^{109}Cd , sem a realização de vácuo ^[139, 143].

Assim, a intensidade fluorescente **dI** (ou a taxa de contagem) produzida pelo elemento de interesse contido na camada **dx** pode então ser escrita como:

$$dI = G.e^{-\mu_0 \cdot \rho_0 \cdot x / \text{sen} \theta_0} \cdot \tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \cdot \rho \cdot dx \cdot e^{-\mu \cdot \rho_0 \cdot x / \text{sen} \theta} \cdot \varepsilon \quad (13)$$

onde a variável **G**, denominada de fator de geometria, é uma constante de proporcionalidade e depende da geometria do sistema de excitação-deteção, da corrente do tubo ou da atividade da fonte, etc., mas não do próprio elemento de interesse.

Esta última equação pode ser reescrita como:

$$dI = G.e^{-(\mu_0 / \text{sen} \theta_0 + \mu / \text{sen} \theta) \cdot \rho_0 \cdot x} \cdot \tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \cdot \rho_0 \cdot \varepsilon \cdot dx \quad (14)$$

Definindo-se o coeficiente de absorção de massa total χ como:

$$\chi = \mu_0 / \text{sen} \theta_0 + \mu / \text{sen} \theta \quad (15)$$

e utilizando-se a expressão 8, pode-se rescrever a equação 14 na forma:

$$dI = G \cdot \varepsilon \cdot K \cdot e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot x} \cdot \rho \cdot dx \quad (16)$$

Integrando a equação acima sob a espessura total **D** da amostra, obtém-se a intensidade fluorescente **I** (contagens.s⁻¹) para um dado elemento de interesse:

$$I = G \cdot \varepsilon \cdot K \cdot \rho \cdot \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_0} \quad (17)$$

A razão ρ/ρ_0 representa a “densidade” do elemento de interesse (grama do elemento.cm⁻³ da amostra) em relação à densidade da matriz (grama da amostra.cm⁻³ da amostra), e portanto, é a própria concentração **C** do elemento de interesse na amostra (grama do elemento/grama da amostra), ou seja, a concentração fracional do elemento em base de massa. Sendo assim:

$$I = G \cdot \varepsilon \cdot K \cdot C \cdot \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi} \quad (18)$$

Tomando-se:

$$S = G.\varepsilon.K \quad (19)$$

onde **S** representa a sensibilidade do espectrômetro de raios X para o elemento de interesse, a equação 18 pode ser escrita como:

$$I = S.C. \frac{1 - e^{-\chi.\rho_o.D}}{\chi} \quad (20)$$

Em alguns casos, ao invés de se referir à concentração **C** do elemento em base de massa (grama do elemento/grama de amostra), prefere-se referir à densidade superficial **c** do elemento na amostra (grama do elemento na amostra.cm⁻²), ou seja:

$$c = C.\rho_o.D \quad (21)$$

e portanto a equação 18 pode ser reescrita na forma:

$$I = S.c. \frac{1 - e^{-\chi.\rho_o.D}}{\chi.\rho_o.D} \quad (22)$$

A razão apresentada na equação 22 é denominada de fator de absorção **A** para o elemento de interesse:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi.\rho_o.D}}{\chi.\rho_o.D} \quad (23)$$

e desse modo a equação 22 pode ser reescrita na forma:

$$I = S.c.A \quad (24)$$

Uma representação esquemática da dependência entre estas variáveis é mostrada na Figura 21. Como mencionado no início deste item, foi apresentado um modelo para os raios X característicos da camada K, ou seja linha K α . De maneira análoga, as mesmas equações podem ser obtidas para as linhas L α , onde logicamente, os parâmetros fundamentais terão outros valores.

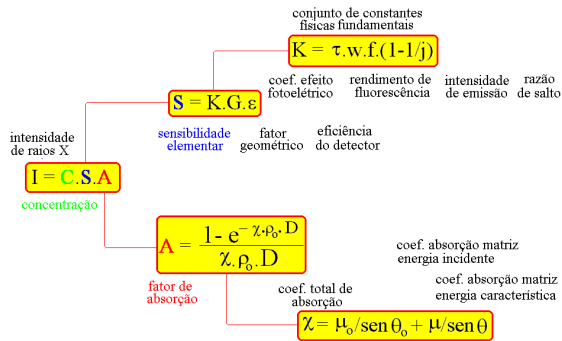


Figura 21 - Representação esquemática da dependências entre as variáveis na equação fundamental de fluorescência de raios X para feixe monoenergético.

Deve ser ressaltado que para amostras consideradas finas, o termo $\chi \cdot \rho_0 \cdot D$ tende a zero, ou seja $\chi \cdot \rho_0 \cdot D \rightarrow 0$, e o termo $e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \rightarrow 1 - \chi \cdot \rho_0 \cdot D$. Nestas condições o fator de absorção tem valor unitário:

$$\text{amostra fina} \rightarrow A = 1 \quad (25)$$

No outro caso extremo, ou seja, para amostras consideradas espessas, o termo $\chi \cdot \rho_0 \cdot D$ tende a infinito, ou seja, $\chi \cdot \rho_0 \cdot D \rightarrow \infty$, e o termo $e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \rightarrow 0$. Nestas condições o fator de absorção assume o valor:

$$\text{amostra espessa} \rightarrow A = \frac{1}{\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \quad (26)$$

Vale a pena ressaltar que se a variável intensidade **I**, dada nas equações 22 e 24 para um dado elemento, for expressa em contagens por segundo e por mA, como na excitação com tubo de raios X, a sensibilidade **S** terá as dimensões de $\text{cps} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mA}^{-1}$, considerando-se que a densidade superficial da amostra $\rho_0 \cdot D$ é expressa em $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ e o coeficiente de absorção total em $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

O levantamento da curva de sensibilidade elementar pode ser feita utilizando-se amostras padrões espessas ou ultra-finas, de compostos puros ou compostos simples. Neste caso, pode-se calcular o fator de absorção **A** para estes padrões (equação 23) e com base na medida da taxa de contagem **I** pode-se estimar a sensibilidade elementar **S** pela equação 20 ou 22. Desse modo, alguns autores^[139, 143] calcularam a sensibilidade elementar na faixa dos elementos de número atômico 13 (Al) a 22 (Ti), excitados com ⁵⁵Fe sob vácuo, e na faixa de 19 (K) a 42 (Mo), com ¹⁰⁹Cd, mas sem a realização de vácuo (Figura 22).

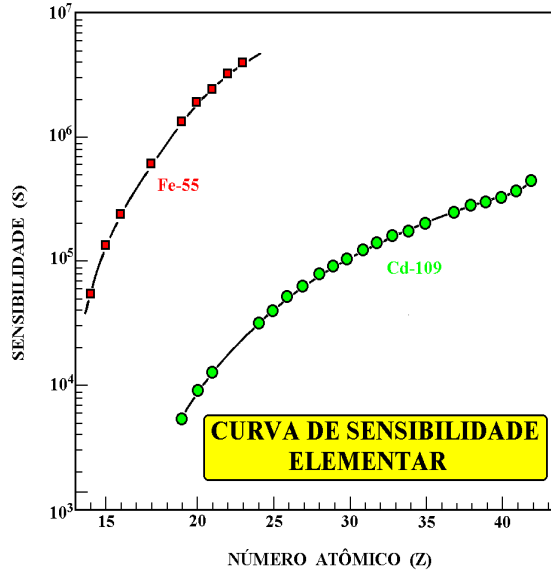


Figura 22 - Sensibilidade elementar na faixa dos elementos de número atômico 13 (Al) a 22 (Ti), excitados com ⁵⁵Fe/com vácuo, e na faixa de 19 (K) a 42 (Mo), com ¹⁰⁹Cd/sem vácuo [139, 143].

Por outro lado, a sensibilidade elementar **S** é relacionada aos parâmetros fundamentais **K** e à eficiência de detecção ϵ através de uma constante elementar independente, chamada de fator de geometria **G**, como mostra a equação 16, que pode ser reescrita na forma:

$$G = \frac{S}{\epsilon \cdot K} \quad (27)$$

Este fator de geometria deve permanecer constante para todas as energias e desse modo pode-se obter um fator de geometria médio, a ser utilizado posteriormente nas análises quantitativas.

4. FUNDAMENTO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL

Quando um feixe de radiação monoenergético passa de um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um dado material, pode ocorrer a **refração**, adentrando pelo material, ou a **reflexão**, sendo refletido pela sua superfície, em um ângulo emergência igual ao de incidência. A ocorrência de um ou outro processo dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação.

Desse modo, há um ângulo, denominado ângulo crítico ϕ_{crit} , dado pela lei de Snell ^[1, 66], em que a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano da interface:

$$\phi_{\text{crit}} = \frac{e \cdot h}{E} \sqrt{\frac{n_e}{2 \cdot \pi \cdot m}} \quad (28)$$

onde:

ϕ_{crit} = ângulo crítico, em radianos,

e = carga elétrica do elétron = $4,8 \cdot 10^{-10}$ ues,

h = constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-27}$ erg.s,

E = energia da radiação (erg),

n_e = densidade eletrônica do material (elétrons.cm⁻³), e

m = massa do elétron = $9,11 \cdot 10^{-28}$ gramas.

A densidade eletrônica do material n_e é dada pela equação:

$$n_e = \frac{N_o \cdot \rho \cdot Z}{A} \quad (29)$$

onde:

N_o = número de Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos.átomo-grama⁻¹),

ρ = densidade do material (grama.cm⁻³),

Z = número de elétrons em um átomo ou molécula componente do material, e

A = átomograma ou moléculagrama do material (gramas. mol⁻¹).

Substituído-se os valores das constantes, e utilizando-se a energia da radiação em unidades de keV ($1 \text{ keV} = 1,6 \cdot 10^{-12}$ erg), pode-se calcular o ângulo crítico ϕ_{crit} em minutos:

$$\phi_{\text{crit}} = \frac{99,1}{E} \sqrt{\frac{r \cdot Z}{A}} \quad (30)$$

Desse modo, incidindo-se o raio X Cu-K α de 8,04 keV sobre quartzo ($Z = 30$ elétrons, $A = 60,0843$ gramas e $\rho = 2,5 \text{ g.cm}^{-3}$), o ângulo crítico ϕ_{crit} será de 13,8 minutos. Para este mesmo material, o ângulo crítico para o raio X Mo-K α de 17,44 keV será de 6,4 minutos (Figura 23).

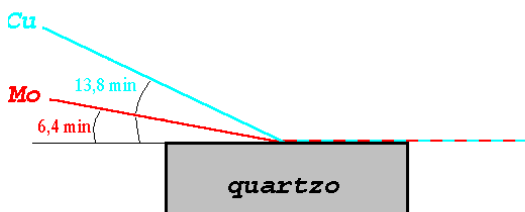
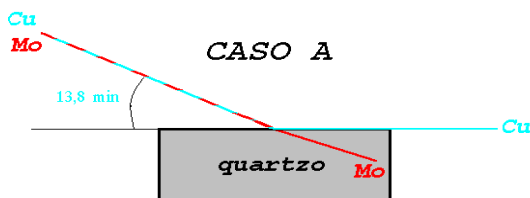


Figura 23 - Representação esquemática do ângulo crítico (em minutos) para os raios X Mo-K α de 17,44 keV e Cu-K α de 8,04 keV, incidindo sobre quartzo.

Se um feixe contendo as radiações Cu-K α e Mo-K α incidisse sobre o quartzo em um ângulo de incidência de 13,8 minutos, ocorreria a refração da radiação do Mo, mais energética (Figura 24 - caso A), e a um ângulo de 6,4 minutos ocorreria a reflexão da radiação do Cu (Figura 24 - caso B). Em outras palavras, se uma radiação monoenergética incidir em uma superfície com ângulo maior que o crítico, poderá ocorrer a refração, e se for menor, a reflexão (Figura 25).

Por outro lado, se um feixe policromático, contendo radiações desde zero até um valor máximo E_{\max} , incidir sobre um material com um ângulo de ângulo crítico θ_{crit} , os raios de energia E_{crit} , dada pelo inverso da equação 30, terá o sentido da interface, enquanto que as radiações de energia entre zero até este valor crítico sofrerão reflexão, e as de energia entre o valor crítico e o valor máximo sofrerão a refração (Figura 26).

Assim, se uma alíquota de 50 microlitros de uma solução bastante diluída (água de chuva, por exemplo), for pipetada sobre um suporte de quartzo e depois seca, de modo a formar uma mancha (*spot*) de 5 mm de diâmetro e uma espessura da ordem de nanômetros, e se sobre ela for incidido um feixe de raios X Mo-K α de 17,44 keV, em um ângulo de incidência 5,5 minutos, o feixe incidente será totalmente refletado, não adentrando no suporte e portanto não sofrerá espalhamento pelos efeitos Rayleigh ou Compton.



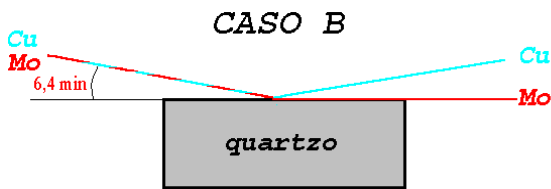


Figura 24 - Representação esquemática dos ângulos críticos (em minutos) para os raios X Cu-K α de 8,04 keV (e conseqüente refração dos raios X Mo-K α de 17,44 keV - caso A) e para os raios X Mo 17,44 keV (e conseqüente reflexão dos raios X Cu-K α - caso B), incidindo sobre quartzo.

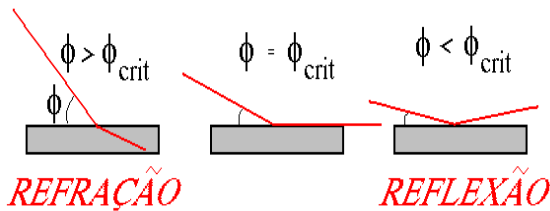


Figura 25 - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência.

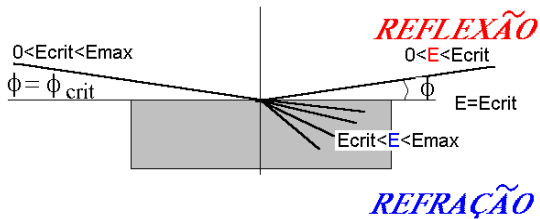


Figura 26 - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação policromático, incidindo em um material em um ângulo ϕ qualquer.

Devido a esta reflexão, ou outras palavras, ausência de espalhamento pelo suporte, os picos de espalhamento incoerente e coerente serão bastante reduzidos no espectro de pulsos produzidos pelo detector, mesmo quando colocado o mais próximo possível da amostra (a distância entre o suporte e a janela de Be do detector é da ordem de 5 mm). Nestas condições geométricas de excitação/deteccção tem-se então a denominada fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), conforme pode ser visualizado na Figura 27.

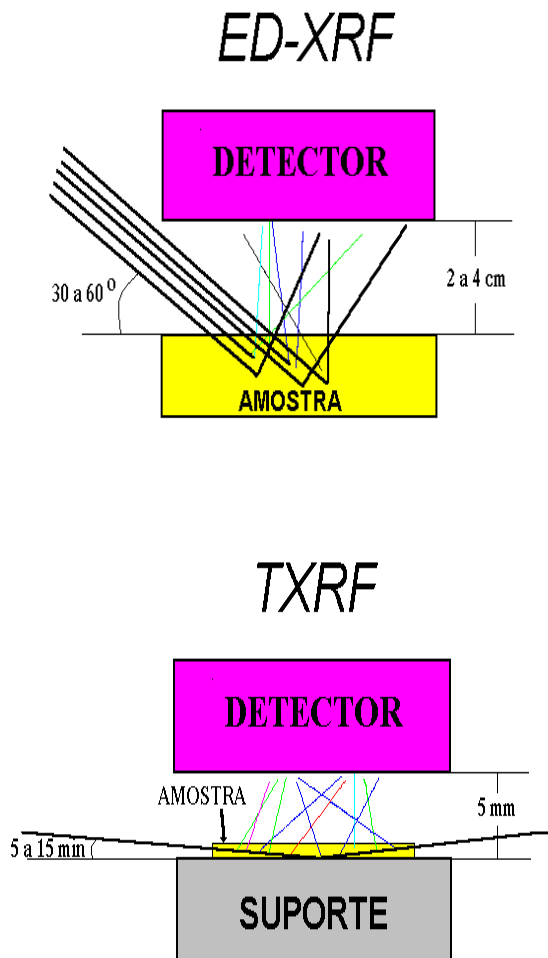


Figura 27 - Geometria de excitação/deteccção da ED-XRF e TXRF, com linhas contínuas representando os raios X incidentes e espalhados, e os tracejadas os raios X característicos.

De modo resumido, pode-se afirmar que na TXRF o feixe incidente não interage com o suporte, mas atravessa todo o filme fino formado pela deposição da amostra, tanto no sentido da incidência como na emergência, e com isto há grande probabilidade de excitar os átomos que compõe a amostra.

Deve ser lembrado que na ED-XRF tradicional, a amostra geralmente é espessa e o ângulo de incidência é da ordem de 45° , e neste caso, o feixe incidente é refratado, ocorrendo então os espalhamentos Rayleigh e Compton na amostra. Além disso, essas radiações espalhadas podem interagir com o detector, ocasionando outro efeito Compton e conseqüentemente contribuindo para o aumento da região do *continuum* sob os picos característicos (Figura 27).

Como já foi comentado, se o feixe mono-energético incidir sobre uma superfície com ângulo menor que o crítico, ocorrerá a reflexão. Isto pode ser visualizado através de uma característica denominada refletividade, que representa a razão entre as intensidades do feixe refletido e incidente, e pode ser calculada em função do ângulo de incidência ^[1, 66]. Como pode ser verificado pela Figura 28, os raios X do Mo-K α sobre o quartzo tem refletividade próximo de 100% para ângulo de incidência de 5,5 min (1,60 mrad), enquanto que para o ângulo de 8,5 min (2,47 mrad) decresce para 2%.

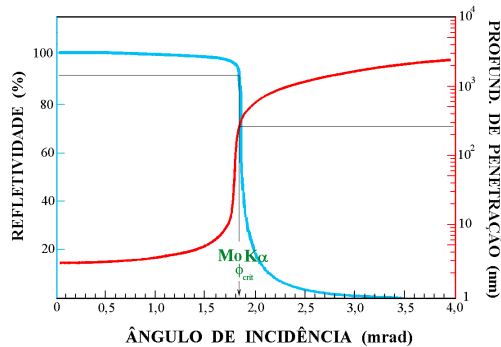


Figura 28 - Refletividade e profundidade de penetração calculada para o raio X Mo-K α incidindo sobre um suporte de quartzo ^[1].

Outra característica também utilizada na reflexão é a profundidade de penetração, definida como a profundidade (distância normal à superfície) a ser atravessada pelo feixe incidente para que a sua intensidade seja reduzida a 36,8% ^[1, 66].

Esta característica também pode ser calculada em função do ângulo de incidência, conforme mostra a Figura 28 para a radiação Mo-K α incidindo sobre quartzo. Na incidência de 5,5 min (1,60 mrad), onde a refletividade é da ordem de 100%, a profundidade de penetração é próximo a 4 nm, passando a 1 μ m na incidência de 8,5 min (2,47 mrad), onde a refletividade é de 2% (Figura 28).

Esta característica de penetrabilidade da radiação em função do ângulo de incidência tem despertado bastante interesse na indústria de semicondutores, pela possibilidade de se analisar camadas superficiais de bolachas semicondutoras de Si e Ge, com limites de detecção da ordem de 10^{11} átomos.cm⁻².

Nos primeiros experimentos sobre TXRF fazia-se com que um feixe de raios X proveniente de um tubo incidisse em um ângulo abaixo do valor crítico sobre a amostra, tomando-se como energia crítica a energia do raio X K β . A alta tensão aplicada no tubo era pouco acima do corte de absorção da camada K do elemento alvo, de modo a produzir os raios X K α e K β característicos do elemento alvo, mas insuficiente para produzir radiação de freamento acima da energia do raio X K β .

É sabido que a eficiência de produção de raios X característicos $K\alpha$ e $K\beta$ é proporcional à tensão acima do corte de absorção aplicada no tubo, mas a elevação da alta tensão ocasionará uma aumento na produção da radiação de freamento. Sendo esta de energia maior que os raios X $K\alpha$ e $K\beta$, sofrerá refração no suporte e conseqüentemente haverá radiação espalhada de modo coerente e incoerente atingindo o detector, aumentando a região desses picos e também a região do *continuum* nos espectros de pulsos.

Um modo de se evitar que esta radiação de freamento atinja o suporte é a utilização de um filtro passa-baixa (*low pass filter*), também denominado de filtro cortador de alta energia (*high energy cut-off*), colocado entre o tubo e o suporte, conforme indicam as Figuras 29 e 30, e Foto 1 ^[85].

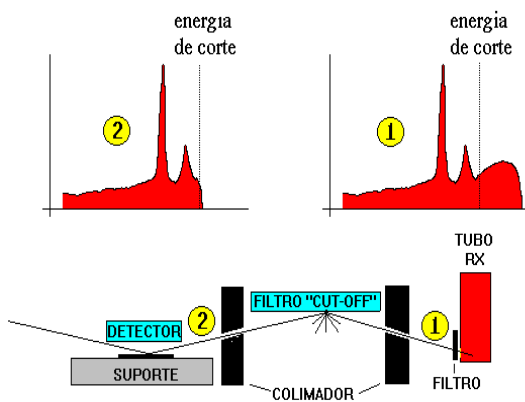


Figura 29 – Esquema de utilização de um filtro passa-baixa para eliminação da radiação de freamento de alta energia (acima da energia do raio X $K\beta$ do elemento alvo), onde 1 representa o espectro produzido pelo tubo de raios X e 2 o espectro após passar pelo filtro.

Neste caso, o ângulo crítico de incidência é ajustado para a energia pouco acima do raio X $K\beta$ do elemento alvo, e nesta condição o filtro refletirá as radiações até esta energia crítica e aquelas acima deste valor (englobando a radiação de freamento) refratarão no filtro, e portanto, eliminadas do feixe.

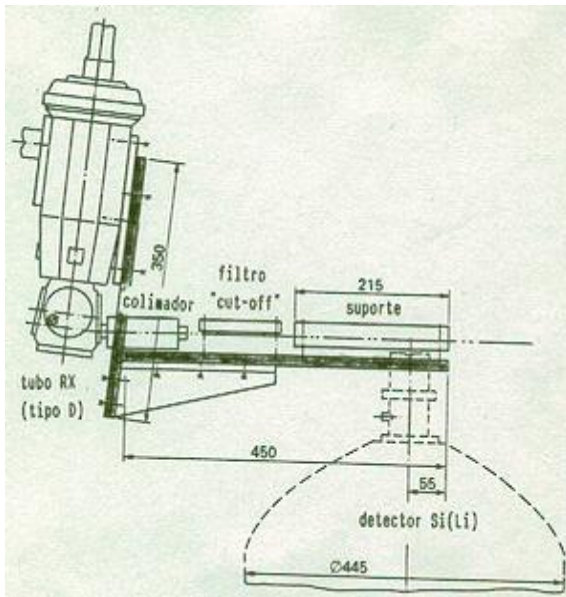


Figura 30 – Desenho (dimensões em mm) de um sistema de TXRF com excitação por tubo de raios X ^[87].

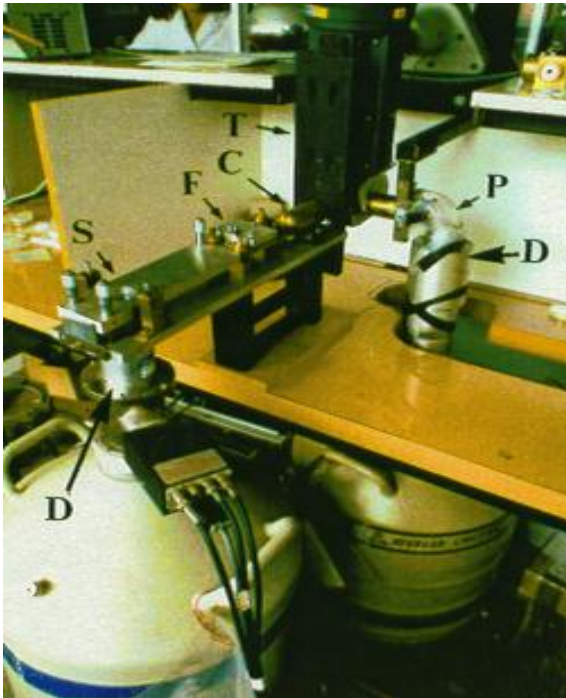


Foto1 - Desenho (dimensões em mm) e fotografia de um sistema de TXRF com excitação por tubo de raios X, visualizando-se a torre do tubo de raios X (T), colimador (C), filtro *cut-off* (F), suporte da amostra (S), detector de raios X (D) e

sistema de PXRF (P).

5. ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA

5.1. Fluorescência de raios X por dispersão de energia

Na análise por fluorescência de raios X, a energia dos fótons emitidos é da ordem de 1 a 30 keV e neste caso o efeito de auto-absorção é mais intenso. Neste caso, pode-se resolver em parte este problema através da diluição da amostra em ácido bórico e utilização do método de adição interna, com o cuidado de se adicionar separadamente cada elemento, devido a interação entre eles.

Quando a amostra contém poucos elementos, como ligas metálicas, e também se conhece a faixa de concentração desses elementos, pode-se também utilizar o método de equações simultâneas (análise multivariada ou regressão linear múltipla), onde no cálculo da concentração de um elemento também é levada em consideração a intensidade dos outros elementos, além daquela do próprio elemento ^[87, 174, 175] (Figuras 31 e 32).

Este método tem a desvantagem da elaboração de um número elevado de padrões, abrangendo toda a faixa provável das concentrações dos elementos nas amostras a serem analisadas. No caso de se desejar determinar a concentração de *n* elementos, haverá a necessidade de se preparar um mínimo de 2^{n-1} padrões, contendo cada padrão os *n* elementos, com as concentrações dentro das faixas esperadas para aquele tipo de amostra.

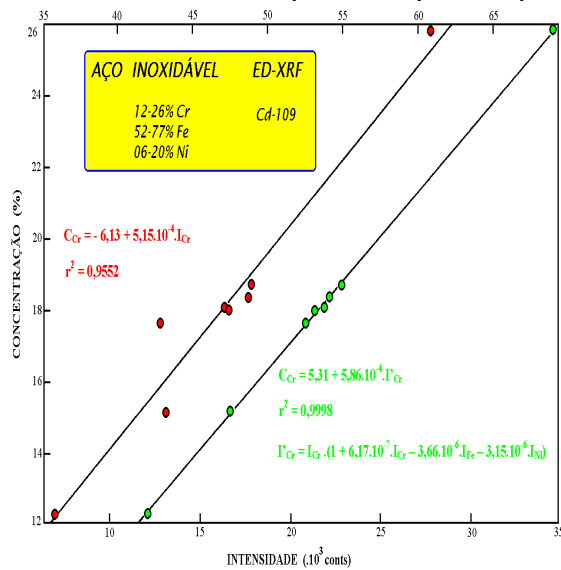


Figura 31 - Análise quantitativa de cromo por fluorescência de raios X por dispersão de energia e com excitação radioisotópica (^{109}Cd) em aço inoxidável, levando-se em consideração a influência de outros elementos ^[87].

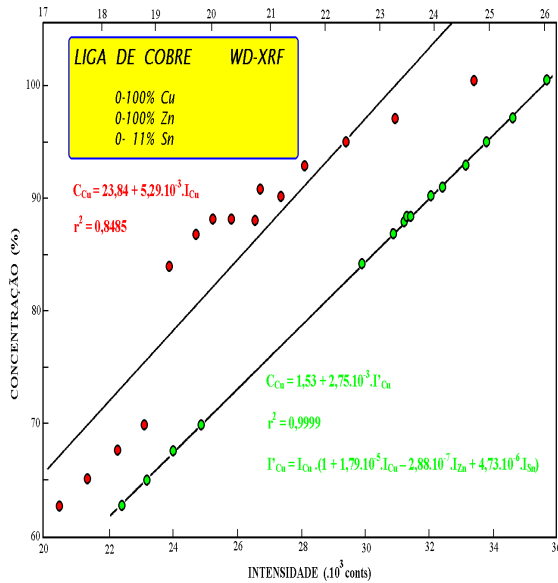


Figura 32 - Análise quantitativa de cobre por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda em liga metálica, levando-se em consideração a influência de outros elementos ^[87].

O método dos parâmetros fundamentais, baseado no conhecimento prévio das constantes físicas, sensibilidades elementares, fator geométrico, eficiência do detector, etc., tem a vantagem de necessitar poucos padrões, ou seja, de um único padrão para cada elemento, preparado a partir de compostos puros. Apesar deste número reduzido de padrões, tem a desvantagem da necessidade de se determinar o fator de absorção da amostra, em cada energia dos raios X característicos dos elementos de interesse.

Isto pode ser contornado nas análises semi-quantitativas, supondo-se conhecida as frações mais importantes das amostras, e supondo-se que as amostras a serem analisadas tenham uma composição similar. Assim, a análise de elementos menores em ligas metálicas de composição majoritária conhecida, torna-se bastante simples.

No caso de amostras de tecido animal, pode-se pela literatura estimar as concentrações médias de H, C, N, O, K, Ca, etc., e com estes valores estimar o fator de absorção para cada energia dos raios X característicos de interesse.

Para se evitar este trabalho, pode-se lançar mão de outros métodos, baseados na medida experimental do coeficiente de absorção da amostra naquelas energias características.

Um destes métodos, denomina-se método do irradiador ou da emissão/transmissão ^[53, 139, 143]. Prepara-se inicialmente um alvo ou irradiador,

utilizando-se elementos químicos de preferência não presentes na amostra; mede-se as intensidades dos raios X característicos I_0 dos elementos presentes no alvo, e em seguida coloca-se a amostra entre o alvo e o detector, medindo-se novamente as intensidades I dos elementos do alvo. Devido a presença da amostra, as intensidades I_0 originais deverão diminuir devido a absorção pela amostra e portanto pode-se escrever que:

$$R = \frac{I}{I_0} = e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \quad (31)$$

onde R representa a transmissão das radiações eletromagnéticas pela amostra nas energias dos raios X característicos presentes no alvo. Com o auxílio de uma balança analítica pode-se determinar a densidade superficial $\rho_0 \cdot D$ da amostra e desse modo estabelecer uma relação entre o coeficiente de absorção total χ e a energia dos raios X para a amostra que está sendo analisada.

Com base nessas relações pode-se calcular fatores de absorção para as energias dos elementos contidos na amostra e com base nos valores de sensibilidade elementar, eficiência e fator de geometria, determinar as concentrações elementares a partir das intensidades dos raios X característicos [139, 143].

Outro método, denominado de radiação retroespalhada [26, 32], baseia-se no efeito de espalhamento incoerente (efeito Compton, com perda de energia) e incoerente (efeito Rayleigh, sem perda de energia). As intensidades dessas radiações retro-espalhadas dependem da composição média da matriz, sendo a radiação espalhada de modo incoerente preferencialmente pela fração leve (elementos de baixo número atômico, ou seja, do H ao Si) enquanto que a fração pesada (elementos de número atômico acima do Si) espalha a radiação preferencialmente de modo coerente. Com base nas intensidades espalhadas, pode-se estimar as frações leve e pesada da matriz, e através dos parâmetros fundamentais e cálculo iterativo pode-se estimar a concentração dos elementos na amostra.

5.2. Fluorescência de raios X por reflexão total

Normalmente uma alíquota de 5 a 50 μl da amostra *in natura* ou digerida é colocada no centro de um suporte de quartzo ou germânio e seca. O filme fino obtido, com massa entre picogramas a 10 microgramas, cobrindo um círculo com aproximadamente 5 mm de diâmetro, está pronto para ser analisado por TXRF.

Quando a amostra contiver elementos volatéis, como Hg e As, estes devem ser convertidos em formas químicas mais estáveis pela adição de uma pequena quantidade de uma solução de um agente quelante, como por exemplo

ditiocarbamato de amônia (APDC), colocada na superfície do suporte da amostra antes da evaporação do solvente ^[45].

Portanto, devido à diminuta espessura da amostra e alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação (raios X Mo-K α de 17,44 keV), não há a ocorrência do efeito de absorção e reforço na TXRF, e conseqüentemente, a correção para o efeito matriz não é necessária.

Desse modo, a equação básica para análise quantitativa é a relação entre a intensidade fluorescente da linha característica K α e a concentração de um elemento de interesse, que pode ser escrita na forma:

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (32)$$

onde I_i representa a intensidade líquida (cps) da linha característica K α emitida, C_i a concentração (ppm ou $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) na solução pipetada no suporte, e S_i a sensibilidade elementar do sistema (cps/ppm) para o elemento de interesse i .

Na ED-XRF tradicional, a determinação da sensibilidade elementar é normalmente realizada pela medida da intensidade de um raio X característico emitido pelo elemento de interesse contido em uma amostra-padrão de espessura fina e contendo esse único elemento, onde os efeitos de absorção e de reforço são desprezíveis.

Desse modo são necessários vários padrões, relativamente caros e de fácil deterioração. Pode-se também, a partir de elementos e compostos puros, confeccionar em laboratório amostras-padrão, de conhecida concentração e espessura, e neste caso, deve-se levar em conta as correções para os efeitos de absorção e reforço.

No caso da TXRF, a amostra normalmente é ultrafina e os efeitos de matriz são considerados desprezíveis. Assim, esta técnica apresenta a grande vantagem de permitir a determinação simultânea da sensibilidade elementar para vários elementos, utilizando-se uma solução padrão multielementar, contendo esses elementos em baixa concentração (na faixa de ppm) e emissores de raios X de energias não muito próximas, evitando a ocorrência de sobreposição de picos.

Além disso, na TXRF é possível adicionar um padrão interno à amostra e neste caso tem-se a vantagem de corrigir as instabilidades do sistema, como flutuações no gerador de raios X, emissão de raio X pelo anodo, detecção dos raios X, e erros operacionais, como pipetagem, posicionamento das amostras, etc.

Os elementos a serem utilizados como padrões internos devem ocorrer em concentrações baixíssimas nas amostras, e assim os elementos Ge e Ga

tem sido utilizado para amostras de águas, e o Co e Y para outros tipos de amostras.

Com isto, pode-se calcular a concentração do elemento de interesse, utilizando-se a equação:

$$C_i = \frac{I_i}{I_p} \cdot s_i \cdot C_p \quad (33)$$

onde **i** representa o elemento de interesse, **p** o elemento utilizado como padrão interno, **C** a concentração (em ppm), **s** a sensibilidade relativa elementar (sem unidade; em relação ao elemento utilizado como padrão interno) e **I** a intensidade dos raios X característico (cps). Desse modo, a correção para efeito matriz, tão trabalhosa na ED- e WD-XRF, não se faz necessário na TXRF.

Vale a pena ressaltar que existe uma alta correlação matemática entre a sensibilidade elementar e o número atômico dos elementos. Assim, com base nas sensibilidades elementares dos elementos contidos na solução padrão multielementar, pode-se estimar a sensibilidade para um elemento detectado na amostra não contido na solução padrão e conseqüentemente estimar a sua concentração na amostra de interesse. De maneira análoga, as mesmas equações podem ser utilizadas para a linha K β e outras, como L e M, onde logicamente as sensibilidades elementares terão outros valores.

5.3. Limite de detecção

Em um espectro de pulsos de raios X pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõe a amostra. Esta linha decorre principalmente das interações das radiações espalhadas pela amostra com o detector, e também das próprias radiações características emitidas pelos elementos.

Assim, em cada pico no espectro de pulsos há uma área devida em parte à intensidade dos raios X característicos (denominada intensidade líquida) de um elemento **i** e em parte ao *continuum* ou *background* (BG) naquela região **i**.

O limite de detecção **LD_i** (cps) para cada elemento **i** está diretamente relacionado com a intensidade do **BG_i** (cps) sob o pico desse elemento ^[3] de acordo com a equação:

$$LD_i(\text{cps}) = 3 \cdot \sqrt{BG_i} \quad (34)$$

Este limite pode ser expresso como uma concentração elementar (ppm) que resulta em uma intensidade líquida igual a 3 vezes a intensidade do **BG** (cps):

$$LD_i(\text{ppm}) = \frac{3 \cdot \sqrt{BG_i}}{s_i} \quad (35)$$

onde s_i representa a sensibilidade relativa elementar, definida anteriormente (equação 33).

De modo geral, os limites de detecção para a técnica de TXRF são bem menores que aqueles da fluorescência convencional ED-XRF, devido principalmente a três fatores: **(1)** baixa intensidade do *continuum*, devido a reduzida transferência de energia ao suporte da amostra em relação à ED-XRF, **(2)** o fluxo da radiação primária disponível para a excitação da amostra, devido ao feixe refletido, é muito mais efetivo do que na XRF e **(3)** a distância entre a amostra (filme fino) e o detector de Si é muito maior que na ED-XRF, aumentando portanto a eficiência de detecção dos raios X característicos.

Estes dois últimos fatores fazem com que a sensibilidade elementar tenha valores superiores aqueles da ED-XRF, e juntamente com *continuum* inferiores, resulta em limites de detecção mais satisfatórios para a TXRF.

A Figura 33 mostra os limites mínimos de detecção em função do número atômico para soluções puras monoelementares ^[122], utilizando tubos de raios X com anodos de Mo e W. Pode-se notar que um grande número de elementos químicos tem um limite de detecção da ordem de 10 pg, correspondendo a uma concentração mínima detectável de 0,2 ng/ml (0,2 ppb) em amostras líquidas, se forem analisadas 50 µl, ou 0,2 µg/g (0,2 ppm) em amostras sólidas, se forem digeridas 10 mg e o volume completado a 10 ml.

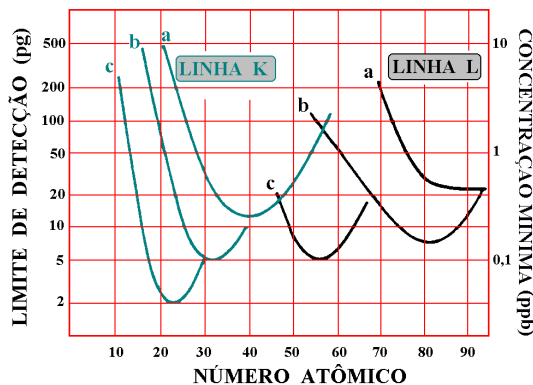


Figura 33 - Limites de detecção (pg) e concentração mínima detectável (ppb) em função do nº atômico dos elementos químicos, detectados pelas suas linhas K ou L características, utilizando se diferentes modos de excitação: **(a)** raios X L do W, 25 kV, filtro de Cu; **(b)** raios X K α do Mo, 60 kV, filtro de Mo, filtro cortador a 20 keV; **(c)** radiação de freamento do W, 60 kV, filtro de Ni e filtro cortador a

35 keV ^[128].

O limite de detecção para os elementos de número atômico abaixo de 13 (Al) é afetada pelo baixo rendimento de fluorescência e outras limitações bem conhecidas em energia dispersiva, como baixo valor para o efeito fotoelétrico, absorção dos raios X característicos pela janela de Be e pelo ar entre a amostra e o detector. Trabalhando sob vácuo e com detector sem janela de Be, alguns autores tem obtidos limites de detecção de 10 ng para O e 0,8 ng para Mg ^[156].

Os limites para estes elementos torna-se ainda mais crítico quando se utiliza suporte de quartzo (SiO₂) na TXRF, pois este suporte produz o pico do Si e praticamente impede a determinação dos elementos abaixo do Al. Para amostras em que se deseja determinar a concentração de Mg, Al e Si é mais recomendável a utilização de suporte de Ge, plástico acrílico, *carbon glassy* ou nitreto de boro, devido a ausência do pico interferente de Si ^[66].

Pela Figura 33 pode-se observar ainda que um tubo de raios X de Mo pode ser utilizado para excitar as linhas características K até o elemento ³⁹Y. Entretanto, em pesquisas agropecuárias, agroindustriais e ambientais, é relevante a análise dos elementos ⁴⁰Zr, ⁴¹Nb e ⁴²Mo, e desse modo é aconselhável o uso de um tubo com anodo de W, que permitiria inclusive a análise dos elementos ⁴⁸Cd, ⁵⁰Sn, ⁵¹Sb, ⁵³I, ⁵⁵Cs e ⁵⁶Ba, através da excitação com a radiação de freamento (curva c - linha K), operando em 60 kV, filtro de Ni e filtro cortador a 35 keV).

6. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

6.1. Fluorescência de raios X por dispersão de energia

Equipamentos comerciais, com tubo de raios X como fonte de excitação e o sistema de detecção composto de um espectrômetro de difração (com detector proporcional e cintilador sólido), tem sido muito utilizados em análise por fluorescência de raios X. Com o desenvolvimento de detectores semicondutores de raios X, disponibilidade de aceleradores de partículas e fontes radioativas excitadoras de alta atividade, tem tornado possível o desenvolvimento de novas técnicas e aplicações.

Das aplicações da fluorescência de raios X por dispersão por comprimento de onda, pode-se citar vários trabalhos, entre eles o desenvolvido por LAZAR e BEEZON ^[62] para a determinação do Cu e Mo em cinzas de tecido vegetal, utilizando um tubo de raios X como fonte de excitação, um cristal de fluoreto de lítio na difração e um cristal cintilador sólido para a detecção e medida dos raios X difratados. Com esta mesma metodologia, estes autores determinaram a concentração de Mn, Co, Zn e Mo em material vegetal seco.

ALEXANDER ^[5] desenvolveu um método para a determinação de Ca, K, Cl, S e P, em tecidos biológicos secos, fluidos e extratos orgânicos de tecidos, usando um tubo de raios X com alvo de tungstênio para irradiar a amostra, um cristal EDDT ("ethylenediamine dextrotartrate") e um detector proporcional para medida dos raios X.

A determinação de Fe e Mn em concreções e solos, usando fluorescência de raios X por dispersão por comprimento de onda, utilizando um tubo de raios X com alvo de platina, um cristal de fluoreto de lítio e um detector proporcional foi feita por BARNHISEL *et alii* ^[12], enquanto que SMID *et alii* ^[153] determinaram a distribuição de K em folhas de milho, usando um tubo de raios X com alvo de titânio, um cristal de difração PENTA e um detector proporcional na detecção dos raios X difratados.

SMITH *et alii* ^[154] analisaram os elementos minerais (K, Ca, Fe, Ni, Cu e Zn) em madeira, utilizando um tubo de raios X para excitação da amostra. Para os elementos K e Ca foi utilizado um cristal de difração PET (pentaeritrol) e um detector proporcional, enquanto que para os outros elementos foi utilizado um cristal de fluoreto de lítio e detector por cintilação sólido de NaI(Tl).

Com o advento dos detectores semicondutores, estes vieram a substituir em parte os cristais de difração e novas aplicações da fluorescência de raios X foram iniciadas, como a descrita por GIUAQUE *et alii* ^[50], onde é discutida sensibilidade e precisão na análise de elementos traços, para concentrações de 1 ppm ou menos, utilizando-se um tubo de raios X para irradiação das amostras de origem biológica, geológica e filtros de ar.

Utilizando também excitação com geradores de raios e detecção com semicondutor de Si(Li), NASCIMENTO FILHO *et alii* ^[85] estudaram a possibilidade de emprego da fluorescência raios X na determinação de contaminação por solo na operação colheita da cana-de-acúcar a ser fornecido para usinas produtoras de álcool e açúcar. Para isto verificaram a presença de Fe e Ti, que ocorrem em altas concentrações no solo e em baixos teores cana planta sem contaminação.

As aplicações da análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia com excitação radio-isotópica teve um grande avanço com o desenvolvimento dos detectores semicondutores, pois segundo KATSANOS ^[63] a detecção dos raios X é muito mais eficiente com estes detectores do que com o espectrômetro de difração, mas há uma perda quanto à resolução.

BURKHALTER ^[24] estudou a sensibilidade para a análise de Ag em sílica usando fontes radioativas, analisador monocanal e detectores de cintilação de NaI(Tl), enquanto que CHAN e JONES ^[36] efetuaram a determinação quantitativa de S, Cl, K, Ca, Sc e Ti em soluções aquosas por espectrometria fluorescente com excitação radioisotópica (⁵⁵Fe) e dispersão de

energia com detector semicondutor, comparando os resultados desta técnica com a espectrometria de raios X convencional de difração.

HARRISON e KENNA ^[155] utilizaram a espectroscopia de raios X por dispersão de energia para a identificação qualitativa de ligas de Pb/Sn, Ag/Au e Zn/Cu. A excitação das amostras foi realizada com fontes radioativas de ²⁴¹Am e ¹⁰⁹Cd e a detecção com um semicondutor de Si(Li).

RHODES ^[129] descreveu as técnicas e as aplicações de analisadores radioisotópicos portáteis de raios X, com fontes radioativas seladas e equipamento de detecção com cristal cintilador sólido de NaI(Tl), operados com bateria de 10 a 100 horas de vida útil e pesando 5,5 kg, realizaram análise quantitativa de alguns elementos pré-selecionados, do Ca ao U, ao nível de concentração de 0,01 a 100 %.

Para a análise simultânea de elementos de número atômico entre 30 e 78, NEEF *et alii* ^[102] desenvolveram um arranjo especial, utilizando fontes radioativas de 1,66 GBq de ²⁴¹Am e de 18,5 GBq de ¹⁷⁰Tm e detector semicondutor de Ge(Li), dando ênfase à sensibilidade dessa técnica.

GARCIA AGUDO e SANTOS ^[47] discutem a possibilidade do emprego de um aparelho portátil com excitação com ¹⁰⁹Cd e detecção com um cintilador sólido de NaI(Tl) na determinação de Cu em diversas matrizes minerais, e TAQUEDA ^[157] amplia esta técnica para a determinação de Mn e Fe.

KULKARNI e PREISS ^[72] descreveram um método de fluorescência de raios X com excitação por uma fonte radioativa de 0,26 GBq de ¹⁰⁹Cd e um detector semicondutor de Si(Li), na detecção dos raios X característicos de nove elementos, do Ti ao Zr, na análise de amostras de sedimentos de lagos. Os autores compararam os resultados com aqueles obtidos no método de absorção atômica e ressaltaram o fato de que na fluorescência de raios X não há necessidade da digestão ou outros tratamentos químicos da amostra.

Usando coprecipitação química e espectroscopia por fluorescência de raios X por energia dispersiva, PRADZYSKI *et alii* ^[120] determinaram Se ao nível de 0,6 a 50 ppb em água em presença de elementos de transição, usando uma fonte radioativa de ²³⁸Pu, com atividade de 3,7 GBq. A relativa rapidez e economia deste método torna-o adequado para aplicações em monitoração ambiental.

A determinação simultânea de alguns parâmetros hemodinâmicos, como volume do sangue e tempo de circulação em coelhos, foi feita por CESAREO *et alii* ^[34], empregando a técnica radioisotópica da fluorescência de raios X. Uma solução de iodo não radioativa foi injetada intravenosamente e sua concentração em amostras de sangue coletadas foi determinada pela medida

de raios X característicos emitidos pelo iodo, excitado por uma fonte radioativa de 370 MBq de ^{238}Pu e medidos por um detector proporcional.

FLORKOWSKI *et alii* ^[45] determinaram a concentração dos elementos Ca, Fe, Zn, Pb, Rb, Sr e S em cinzas de plantas pelo método da dispersão de energia dos raios X. O sistema de medida consistiu de um detector de Si(Li) acoplado a um analisador multi-canal, sendo a excitação feita com fontes radioativas de ^{109}Cd e ^{55}Fe .

KUMPULAINEN ^[73] efetuou a análise de U a níveis de traços em amostras geológicas por fluorescência de raios X, utilizando um detector semicondutor de Ge(Li) e excitação radioisotópica com uma fonte de 0,26 GBq de ^{57}Co , enquanto que YAKUBOVICH *et alii* ^[168] determinaram Pb, Cu e Zn em minérios e minerais usando uma fonte de ^{109}Cd e um detector de Si(Li), e PAREKH ^[116] utilizou o mesmo tipo de detector, mas excitação com tubo de raios X, na avaliação da concentração de K, Mn, Fe, Zn e Pb, em solos e sedimentos de lagos.

Utilizando uma fonte radioativa anular de ^{238}Pu , de 0,74 GBq, emissora de radiações eletromagnéticas na faixa de 12 a 17 keV, colocada junto a um detector de Si(Li), de modo a evitar a incidência direta das radiações da ^{238}Pu sobre o detector, foi possível a análise de Ca, K, Mn, Fe, Cu e Zn em águas residuárias de uma indústria produtora de ácido cítrico por HAVRANEK *et alii* ^[55].

SIMABUCO ^[133] e NASCIMENTO FILHO e SIMABUCO ^[89] utilizando uma fonte radioativa de ^{241}Am (3,7 GBq - 59,5 keV) na excitação e um detector semicondutor de Si(Li) acoplado a um analisador multi-canal, determinaram quantitativamente os teores de iodo e bário em amostras de suplemento mineral para animais. Foram utilizadas amostras de 3 gramas, na forma de pastilha (com densidade superficial de $1,63 \text{ gramas.cm}^{-2}$) e um tempo de irradiação/deteção de 10 minutos. Em algumas amostras foi possível uma análise qualitativa de Ca, Fe, Cu e Zn, sendo que para estes elementos seria mais conveniente o emprego de pastilhas de menor densidade superficial e fontes radioativas emisoras de raios X e gama de energias menores (^{109}Cd , ^{55}Fe , etc.).

A possibilidade de uso desta técnica para se determinar de modo simultâneo e não-destrutivo a concentração de elementos em vários tipos de amostras de interesse agrônômico, agroindustrial, ambiental e arqueológica foram feitas no CENA ^[86], empregando-se na excitação fontes radioativas de baixa atividade emisoras de raios X (^{55}Fe - 53,3 MBq - 5,9 keV; ^{238}Pu - 1,02 GBq - 13,5 e 17,2 keV) e gama de baixa energia (^{241}Am - 3,7 GBq - 59,6 keV), e posteriormente empregando-se fontes radioativas anulares de maior atividade ^[5-7, 26-32, 41-43, 85, 88, 90-93, 95-97, 106-115, 134-151, 160-162, 173, 175] e também por excitação com o tubo de raio X ^[39, 40, 77, 78, 85, 97, 106, 172, 174].

6.2. Fluorescência de raios X por reflexão total

A fluorescência de raios X por reflexão total foi inicialmente sugerida por YONEDA e HORIUCHI ^[170], sendo o seu princípio físico definido claramente quatro anos após por AILINGER e WOBRAUSCHEK ^[1,164]. Entre 1978 e 1982 SCHWENKE e KNOTH deram um impulso nesta técnica, desenvolvendo um instrumento compacto, denominado Extra II, Rich. Seifert & Co., Ahrensburg, Alemanha, com grande melhoria na parte ótica e suficiente estabilidade ^[68, 70, 131], surgindo depois outros equipamentos visando a análise superficial de bolachas semicondutoras, como o XSA 8000 produzido pela Atomika, Munique, e TREX 600 pela Technos, Osaka.

As duas primeiras reuniões internacionais para discutir esta técnica foram realizadas em 1986 ^[80] e 1988 ^[19] na Alemanha, a terceira em 1990 na Áustria ^[20] e a quarta novamente na Alemanha, em 1992 ^[21]. Publicações mais recentes sobre os conceitos físicos e aplicações práticas da TXRF, assim como detalhes sobre a geometria do suporte da amostra, filtros de corte para raios X de altas energias e tendências desta nova técnica, são apresentadas em revistas especializadas ^[1, 24, 40, 46, 58].

De acordo com KLOCKENKÄMPER ^[64] já havia aproximadamente 20 laboratórios trabalhando com equipamentos comerciais em uma variedade de aplicações, envolvendo as áreas de Oceanografia, Mineralogia, Biologia, Medicina, Medicina Legal e Pesquisa Ambiental ^[82, 81].

A técnica de TXRF foi inicialmente utilizada para análises de ultratraços em soluções aquosas. A Figura 34 mostra um espectro de raios X para uma amostra de água pluvial obtido com tubo de Mo, sendo possível visualizar as linhas características dos raios X K e L de 14 elementos, na faixa de 2 ppb para o V a 1700 ppb para Ca ^[64].

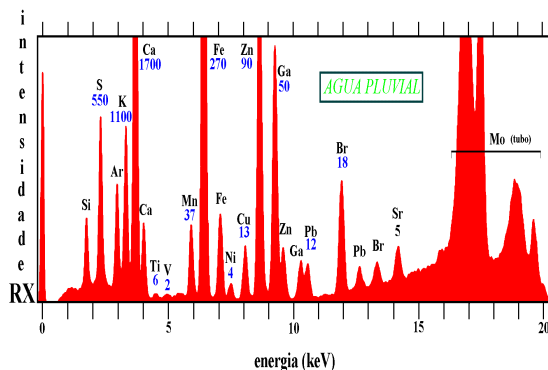


Figura 34 -Espectro de raios X de uma amostra de água pluvial (tubo de Mo), sendo indicada sob o símbolo do elemento a concentração em ppb. O pico do Ga é devido a sua utilização como padrão interno, o do Si devido ao suporte e o do Ar devido ao ar ^[122].

Limites de detecção abaixo de 1 ppb para os elementos ²⁶Fe ao ³⁸Sr e ⁷⁹Au ao ⁸³Bi, com reprodutibilidade em torno de 3-5 %, foram obtidos em análise de águas residuais ^[68]. Foi também verificado que a adição de agentes

quelantes orgânicos, como APDC favorece a retenção de elementos volatéis, como o mercúrio e o arsênico ^[69], e utilizando tubo de Mo e 1000 s de medida, foi estimado em 30 ppb o limite de detecção do Pb para uma solução 1% de NaCl e em 0,07 ppb para uma solução aquosa pura ^[70].

A comparação da análise de amostras de águas residuais por TXRF e ICP indicou que o 1º método oferece em geral, limites de detecção mais baixos que o 2º ^[83]. Alguns métodos de preparação de amostras de lodo de esgoto, solos e sedimentos são descritos na literatura ^[83] e outros trabalhos bastante interessantes sob o ponto de vista de comparação de técnicas analíticas foram também apresentados ^[82, 123, 159].

A análise de traços de elementos em águas naturais (rio, chuva e mar) tem sido relatada ^[46, 52, 81, 121, 126, 152, 155]. Para a análise de metais em água do mar, a separação dos metais é realizada por complexação com NaDBTC (dibenzil-ditiocarbamato de sódio), enquanto que os particulados suspensos em água de rio são separados da fase líquida por filtração sob pressão e os filtros, então digeridos com ácido. Além de soluções aquosas, um grande número de outros tipos de amostras tem sido analisadas por TXRF abaixo da faixa de ppb, como reagentes e ácidos de alta pureza, óleos e graxas, silício e quartzo ^[124, 127, 128].

Em alguns casos é necessário um tratamento prévio da matriz, como liofilização, incineração, complexação e técnicas cromatográficas ^[25, 48, 124]. Amostras sólidas e filtros de aerossóis são geralmente analisados após digestão com ácidos ^[48, 127, 131], com limites de detecção abaixo de ppm, podendo-se também pipetar diretamente sobre o suporte alíquotas de suspensões de materiais em pó muito fino ^[81].

No caso de utilização de um impactores para coleta de aerossóis, o material para análise é depositado diretamente sobre o suporte, e desse modo, obteve-se limites de detecção da ordem de 0,1 ng.m⁻³ para elementos considerados poluidores ^[122], enquanto que para análise de metais e ligas pode-se utilizar pós dispersos sobre o suporte ^[16].

Utilizando um tubo de estrutura foco fino (10 por 0,1 mm), refletor de corte e câmara de vácuo, AIGINGER e WOBRAUSCHEK ^[3] analisaram amostras biológicas e ambientais, como água, sedimentos, algas, tecido humano, cabelo, sangue, soro, enzimas, particulados do ar, etc. São discutidas também a análise de aerossóis e metais pesados em água do mar.

A análise de soluções aquosas, água do mar, leite em pó, sangue e soro, utilizando um sistema com refletor de corte, câmara de vácuo e tubos de raios X com anodos de Cu e Mo, foi realizada por WOBRAUSCHEK e AIGINGER ^[164]. Também foram analisadas amostras sólidas digeridas em bomba de Teflon, usando ácido nítrico sob alta pressão à temperatura de 180

°C. Material em pó também foi analisado, pipetando-se poucos microlitros da mistura do pó com água tridestilada sobre o suporte, resultando uma espessura da ordem de 0,1 mm.

Um levantamento das vantagens e restrições da TXRF em ciência de solo, assim como a sua aplicação na análise de amostras líquidas, é apresentado por GERWINSKI e GOETZ ^[48]. Os autores apresentam ainda um estudo de dois tipos de digestão para amostras sólidas: uma só com ácido nítrico e outra com mistura de ácidos nítrico, fluorídrico e bórico. Os digeridos foram diluídos para 20 ml e filtradas, e a seguir uma alíquota de 4 a 15 µl foi evaporada sob vácuo, concluindo que a digestão com a mistura de ácidos apresentou melhores resultados.

A determinação da concentração de Fe, Zn, Cu e Br foi realizada por YAP ^[169] em amostras de soro humano, utilizando na excitação um tubo de Mo operado a 40 kV - 20 mA e tempo de medida de 2000 s. As amostras foram diluídas com igual volume de água bidestilada contendo Y como padrão interno (25 ppm) e alíquotas de 10 µl foram depositadas sobre o suporte e analisadas. Uma técnica rápida de preparação de amostra para determinação de Pb em sangue humano consiste em pipetar uma alíquota de 2 µl sobre um suporte de quartzo e secar. Com um tempo de medida de 1000 s e utilizando-se na padronização interna 250 µl de uma solução contendo 5 ppm de Sr, foi obtido um limite de detecção de 30 ppb ^[10].

As várias áreas de aplicação da TXRF são descritas por KLOCKENKÄMPER *et alii* ^[66], enfatizando-se a análise de água, solo e ar em Monitoramento Ambiental; sangue, fluídos corporais e tecidos na Medicina, e plantas e alimentos na Biologia. Dentre estas aplicações pode-se destacar a análise de pescado, através da digestão de 150 a 350 mg em bomba de Teflon, com ácido nítrico e aquecimento sob pressão.

Para tecidos biológicos pode-se analisar cortes histológicos de 10 µm (200 µg), colocados diretamente sobre o suporte ^[16-18, 65]. Como ilustração desta técnica, a Figura 35 mostra o espectro de raios X de um corte de tecido de pulmão de um pintor de casas, obtido com excitação com tubo de Mo, podendo-se visualizar claramente os raios X característicos K e L dos elementos Ti e Pb, respectivamente, provenientes de tintas e vernizes ^[18].

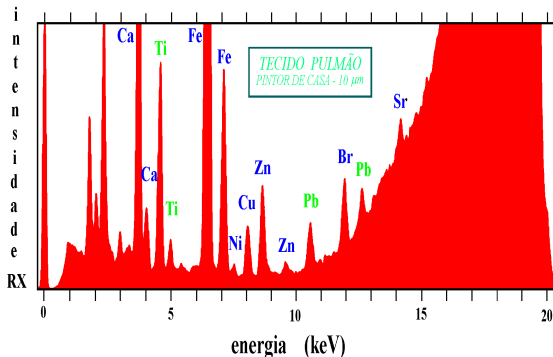


Figura 35 - Espectro de raios X de um corte de tecido de pulmão de pintor de casas, visualizando-se claramente a sua contaminação por Ti e Pb, proveniente de tintas e vernizes ^[18].

Nos laboratórios do CENA esta sendo implementada esta técnica, e os resultados preliminares foram apresentados em várias reuniões científicas ^[92, 94, 95, 98-101, 142, 148].

7. LITERATURA CITADA

CGEN = Congresso Geral de Energia Nuclear, CNEN

ENAN = Encontro Nacional de Aplicações Nucleares, ABEN/CNEN

SARX = Seminário Latino-Americano de Análisis por Técnicas de Rayos X

ERAN = Encontro Regional de Aplicações Nucleares

ECPG/CENA/USP = Encontro Científico dos Pós-Graduados do CENA/USP

- [1] AIGINGER, H., e P. WOBRAUSCHEK - A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region. **Nucl. Instr. Meth.**, **114**: 157, 1974.
- [2] AIGINGER, H., e P. WOBRAUSCHEK - X-ray fluorescence analysis in the nanogram region with a total reflected and a Bragg polarized primary beam. **J. Radioanal. Chem.**, **61**: 281, 1981.
- [3] AIGINGER, H., e P. WOBRAUSCHEK - Total reflectance X-ray spectrometry. **Adv. X-Ray Anal.**, **28**: 1, 1985.
- [4] AIGINGER, H. - Historical development and principles of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). **Spectrochim. Acta**, **46B**: 1313, 1991.
- [5] ALEXANDER, G. V. - An X-ray fluorescence method for determination of calcium, potassium, chlorine, sulfur and phosphorus in biological tissues. **Anal. Chem.**, **37**: 1671, 1965.
- [6] APPOLONI, C. R.; P. S. PARREIRA, E. de SOUZA, J. C. A. QUACCHIA, V. F. NASCIMENTO FILHO, G. GIGANTE e R. M. da CUNHA e SILVA - Estudo de cerâmica arqueológica do Paraná por técnicas nucleares não destrutivas.

Anais do Simpósio sobre Análises Físicas e Químicas no Estudo de Material Arqueológico, São Paulo, SP, 1996, resumo, p. 16.

- [7] APPOLONI, C. R.; P. S. PARREIRA, E. de SOUZA, J. C. A. QUACCHIA, V. F. NASCIMENTO FILHO, G. GIGANTE e R. M. da CUNHA e SILVA - Estudo de cerâmica arqueológica do Paraná por técnicas nucleares não destrutivas. **Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia**, São Paulo, **suplemento 2**: 135-149, 1997.
- [8] APPOLONI, C. R.; P. S. PARREIRA, E. de SOUZA, J. C. A. QUACCHIA, V. F. NASCIMENTO FILHO, G. GIGANTE, R. CESAREO e R. M. da CUNHA e SILVA - Non-destructive analysis of Brazilian archaeological pottery from the region of Londrina city. Anais do V International Conference on Non-Destructive Testing, Microanalytical Methods and Environmental Evaluation for Study and Conservation of Art, Budapeste, Hungria, 1996, p. 76-88.
- [9] ARMELIN, M. J. A.; V. A. MAIHARA, M. B. A. VASCONCELLOS, D. I. T. FAVARO, V. F. NASCIMENTO FILHO - Application of neutron activation analysis to estimate the distribution of inorganic elements among five varieties of Brazilian corn. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, **164** (4): 265-274, 1992.
- [10] AYALA, R. E. *et alii* - Direct determination of lead in whole human blood by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochim. Acta**, **46B**: 1429, 1991.
- [11] BATTISTON, G. A.; R. GERBASI, S. DEGETTO e G. SBRIGNADELLO - Heavy metal speciation in coastal sediments using total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochim. Acta**, **48B**: 217, 1993.
- [12] BARNHISEL, R. I., W. R. PHILLIPE e R. L. BLEVINS - A simple X-ray fluorescence technique for the determination of iron and manganese in soils and concretions. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, **33**: 811, 1969.
- [13] BERNEIKE, W. - Basic features of total-reflection X-ray fluorescence analysis on silicon wafers. **Spectrochim. Acta**, **48B**: 269, 1993.
- [14] BERTIN, E. P. - Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, Londres, 1079 p., 1975.
- [15] BOER, D. K. G., e W. W. HOOGENHOF - Total reflection X-ray fluorescence of single and multiple thin-layer samples. **Spectrochim. Acta**, **46B**: 1323, 1991.
- [16] BOHLEN, A.; R. ELLER, R. KLOCKENKÄMPER e G. TÖLG - Microanalysis of solid samples by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Anal. Chem.**, **59**: 2551, 1987.
- [17] BOHLEN, A.; R. KLOCKENKÄMPER, H. OTTO, G. TÖLG e B. WIECKEN - Qualitative survey analysis of thin layers of tissue samples: heavy metals traces in human lung tissue. **Int. Arch. Occup. Environ. Health**, **59**: 403, 1987.

- [18] BOHLEN, A.; R. KLOCKENKÄMPER, G. TÖLG e B. WIECKEN - Microtome sections of biomaterials for trace analysis by TXRF. **Fres. Z. Anal. Chem.**, **331**: 454, 1988.
- [19] BOUMANS, P., e R. KLOCKENKÄMPER, eds. - Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Proc. of the Second Workshop on TXRF, Dortmund, 26-27 May, 1988. **Spectrochim. Acta**, **44B**: 433, 1989.
- [20] BOUMANS, P. - Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Proc. of the Third Workshop on TXRF, Vienna, 15-17 May, 1990. **Spectrochim. Acta**, **46B**: 1313, 1991.
- [21] BOUMANS, P., e A. PRANGE - Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Proc. of the Fourth Workshop on TXRF, Geestacht, 12-15 May, 1992. **Spectrochim. Acta**, **48B**: 107, 1989.
- [22] BRANDT, C. S. , e V. A. LAZAR - Analysis of dried plant material by X-ray emission spectrograph. **Agric. Food Chem.**, **6**: 306, 1958.
- [23] BURBA, P.; P. G. WILLMER, M. BECKER e R. KLOCKENKÄMPER - Determination of trace elements in high-purity aluminium by total-reflection X-ray fluorescence after their separation on cellulose loaded with hexamethylene-dithio-carbamates. **Spec-trochim. Acta**, **44B**: 525, 1989.
- [24] BURKHALTER, P. G. - Detection limit for silver by energy dispersion X-ray analysis using radioisotopes. **Intern. J. Appl. Rad. Isotopes**, **20**: 353, 1969.
- [25] CARNEIRO, A. E. V., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Análise quantitativa por fluorescência de raios X baseada no método dos parâmetros fundamentais e na radiação espalhada. In: Anais II ENAN, Caxambu, MG, 1993, p. 97-98.
- [26] CARNEIRO, A. E. V. e V. F. NASCIMENTO FILHO - Quantitative analysis of sediments using energy dispersive X-ray fluorescence technique. Anais do Seminario on Environmental Applications of Isotopes and Radiation, Santiago do Chile, CCEN/AIEA, 22 p., 1993 (no prelo).
- [27] CARNEIRO, A. E. V. e V. F. NASCIMENTO FILHO - Análise quantitativa por fluorescência de raios X baseada no método dos parâmetros fundamentais e na radiação espalhada. Anais II ENAN, Caxambu, MG, resumo, 1993, p. 97-98.
- [28] CARNEIRO, A. E. V. - Análise quantitativa da composição química do sedimento depositado nas planícies de inundação de alguns rios da Amazônia. Tese, IPEN/ CNEN - USP, 1995, 219 p. (orientador: V. F. NASCIMENTO Filho).
- [29] CARNEIRO, A. E. V., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Análise de amostras geológicas utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. Anais do Workshop sobre Fluorescência de Rayos X con Radiación de Sincrotrón. Técnicas e Instrumentación, Córdoba, Argentina, 1995, resumo.

- [30] CARNEIRO, A. E. V., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Análise quantitativa de amostras geológicas utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. **Scientia Agricola**, Piracicaba, **53** (1): 95-105, 1996.
- [31] CARNEIRO, A. E. V., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Fluorescência de raios X por dispersão de energia: Análise quantitativa de amostras geológicas. **Revista de Ciência e Tecnologia**, Piracicaba, **5/2** (10), 18 p., 1996 (no prelo).
- [32] CARNEIRO, A. E. V. e V. F. NASCIMENTO FILHO - Caracterização dos sedimentos depositados nas planícies de inundação do rio Solimões/Amazonas, utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. Anais IV ENAN, Poços de Caldas, MG, 1997, 6 p. (CD-ROM).
- [33] CASTRO, C. E. , e R. A. SCHMITT - Direct elemental analysis of citrus crops by instrumental neutron activation: a rapid method for total bromide, chloride, manganese, sodium and potassium residues. **J. Agric. Food Chem.**, **10**: 236, 1962.
- [34] CESAREO, R. , G. TALLARIDA e F. BALDONI - Determination of hemodynamic parameters in the rabbit by X-ray fluorescence excitation. **Intern. J. Appl. Rad. Isotopes**, **26**: 285, 1975.
- [35] CHAN, F. L. , e W. B. JONES - Quantitative determination of sulfur, chlorine, potassium, calcium, scandium and titanium in aqueous solutions by radioisotopic excited fluorescent spectrometer and by conventional X-ray spectrometer. **Adv. X-Ray Analysis**, **14**: 102, 1970.
- [36] CHAN, F. L., e W. B. JONES - Quantitative determination of S, Cl, K, Ca, Sc and Ti in aqueous solutions by radioisotopic excited fluorescent spectrometer and by conventional X-ray spectrometer. **Adv. X-Rays Anal.**, **14**: 102, 1970.
- [37] COOPER, J. A. - Comparison of particle and photon excited X-ray fluorescence applied to trace element measurement of environmental samples. **Nucl. Instrum. Meth., Amsterdam**, **106**: 525, 1973.
- [38] EWING, G. W. - Métodos Instrumentais de Análise Química. São Paulo, Edgard Blücher Editora, 296 pag., 1972.
- [39] ESPINOZA V., E. P.; P. S. PARREIRA, V. F. NASCIMENTO FILHO e A. A. NAVARRO – Determinação de elementos químicos em fitas adesivas comerciais por fluorescência de raios X. Anais 3^o ECPG/CENA/USP, Piracicaba, SP, 1997, resumo, p. 61.
- [40] ESPINOZA V., E.P.; PARREIRA, P.S.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; NAVARRO, A.A – Determinação de elementos químicos em fitas adesivas pela fluorescência de raios X. Anais VII CGEN, Belo Horizonte, MG, 1998 (no prelo).
- [41] FERNANDES, E. A. N., V. F. NASCIMENTO FILHO, M. A. BACCHI e S. M.

SIMABUCO – Avaliação do teor de terra em cana de açúcar industrial por fluorescência de raios X com dispersão de energia. Anais V CGEN, Rio de Janeiro, 1994, p. 847-851.

- [42] FERNANDES, E. A. N.; M. A. BACCHI, V. F. NASCIMENTO FILHO e S. M. SIMABUCO - X-ray fluorescence for soil characterization in shredded cane. **International Sugar Journal**, Port Talbot, **97** (1154): 92-95, 1995.
- [43] FERNANDES, E. A. N.; M. A. BACCHI, V. F. NASCIMENTO FILHO e S. M. SIMABUCO - X-ray fluorescence for soil characterization in shredded cane. **Sugar Journal**, Port Talbot, **1995** (3): 12-15, 1995.
- [44] FICK, K. R. *et alii* - Methods of mineral analysis for plant and animal tissues, 2nd Edition, *Animal Science Department University of Florida*, Gainesville, Florida, USA, p. 55-65, 1979.
- [45] FLORKOWSKI, T. *et alii* - Determination of trace elements in plants by the X-ray fluorescence analysis for environmental pollution investigations. **Intern. J. Appl. Rad. Isotopes**, **28**: 679-686, 1977.
- [46] FREIMANN, P., e D. SCHMIDT - Application of total reflection X-ray fluorescence analysis for the determination of trace metals in the North Sea. **Spectrochim. Acta**, **44B**: 505, 1989.
- [47] GARCIA AGUDO, E., e M. E. SANTOS - Fluorescência de raios X por excitação radio-isotópica: uma promissora técnica de análise. Publicação IEA nº 330, Instituto de Energia Atômica, pag., 1974.
- [48] GERWINSKI, W., e D. GOETZ - Multielemental analysis of standard reference material with total reflection X-ray fluorescence (TXRF). **Fres. Z. Anal. Chem.**, **327**: 690, 1987.
- [49] GIRARDI, F. *et alii* - Elemental analysis of a bio-logical standard reference material by non-destructive methods. In: IAEA, ed. - Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences. Viena, 1967, p. 229.
- [50] GIAUQUE, R. D. *et alii* - Trace element determination with semiconductor detector X-ray spectrometers. **Anal. Chem.**, **45**: 671, 1973.
- [51] GREAVES, E. D. - Espectrometria de energia dispersiva para análise cristalografico y químico. Anais do Seminário On Environmental Applications of Isotopes & Radiation, Santiago, 1993, 10 p. (no prelo).
- [52] HAARICH, M. *et alii* - North Sea research projects ZISCH and PRISMA: application of total reflection X-ray spectrometry in sea water analysis. **Spectrochim. Acta**, **48B**: 183, 1993.
- [53] HALLAK, A. B., e N. S. SALEH - A new method for matrix corrections by radioisotope excited X-ray fluorescence. **X-Ray Spectrom.**, **12**: 148, 1983.
- [54] HARRISON, P. E., e B. T. KENNA - Qualitative identification of alloys by energy-dispersive X-ray spectroscopy. **Talanta**, **19**: 810, 1972.

- [55] HAVRANEK, E. *et alii* - Radionuclide X-ray fluorescence analysis of waste water from the production of citric acid. **Radiochem. Radioanal. Letters**, **50**: 369, 1982.
- [56] HORIUCHI, T., e K. MATSUSHIGE - Total reflection X-ray diffratometry and its applications to evaporated organic thin films. **Spectrochim. Acta**, **48B**: 137, 1993.
- [57] IAEA - Radioisotope X-ray fluorescence Spectro-metry. Viena, Internacional Atomic Energy Agency, Technical Reports series no.115, 1970, 102 pag.
- [58] IAEA - Elemental Analysis of Biological Materials. Viena, Internacional Atomic Energy Agency, Technical Reports series no. 197, 371 pag., 1980.
- [59] JANSSENS, K.; L. VINCZE, F. ADAMS e K. W. JONES - Synchrotron radiation-induced X-ray microanalysis. **Anal. Chim. Acta**, **283**: 98, 1993.
- [60] JENKINS, R. *et alii* - Quantitative X-ray Spectrometry. Marcel Dekker, Nova lorque, 1981, 588 pag.
- [61] JENKINS, R. *et alii* – Nomenclature system for X-ray spectroscopy **Pure & Appl. Chem.**, **63**: 735, 1991.
- [62] LAZAR, V. A., e K. C. BEESON - The determination of copper and molybdenum in plants by X-ray spectrography. **J. of the A.O.A.C.**, **41**: 416, 1958.
- [63] KATSANOS, A. A. - X-Ray Methods. In: IAEA, ed. - Elemental Analysis of Biological Materials. Viena, IAEA, Technical Reports series no. 197, 1980 p. 231.
- [64] KLOCKENKÄMPER, R. - Total reflection X-ray fluorescence spectrometry: principles and applications. **Spectr. Intern.**, **2**: 26, s/d.
- [65] KLOCKENKÄMPER, R. *et alii* - Quantification in total reflection X-ray fluorescence analysis of micro-tome sections. **Spectrochim. Acta**, **44B**: 511, 1989.
- [66] KLOCKENKÄMPER, R. *et alii* - Total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. **Anal. Chem.**, **64**: 1115A, 1992.
- [67] KNÖCHEL, A. - TXRF, PIXE, SYXRF: principles, critical comparison and applications. **Fresenius Z. Anal. Chem.**, **337**: 614, 1990.
- [68] KNOTH, J., e H. SCHWENKE - An X-ray fluorescence spectrometer with totally reflecting sample support for trace analysis at the ppb level. **Fres. Z. Anal. Chem.**, **291**: 200, 1978.
- [69] KNOTH, J., e H. SCHWENKE - Trace element enrichment on a quartz glass surface used as a sample support of an X-ray spectrometer for the sub nanogram range. **Fresenius Z. Anal. Chem.**, **294**: 273, 1979
- [70] KNOTH, J., e H. SCHWENKE - A new totally X-ray fluorescence spectrometer with detection limits below 10 pg. **Fres. Z. Anal. Chem.**, **301**: 7, 1980.

- [71] KOOPMANN, C., e A. PRANGE - Multielement determination in sediments from the German Wadden Sea investigations on sample preparation techniques. **Spectrochim. Acta**, **46B**: 1395, 1991.
- [72] KULKARNI, P. V., e I. L. PREISS - Use of radio-isotope induced X-ray fluorescence for environmental studies. **J. Radioanal. Chem.**, **24**: 423, 1975.
- [73] KUMPULAINEN, H. - Uranium analysis by X-rays from geological samples. **J. Radioanal. Chem.**, **59**: 635, 1980.
- [74] LEDERER, C. M. *et alii* - Table of Isotopes. John Wiley, Nova Iorque, 6a. edição, 1967, 594 pag.
- [75] LEROUX, J., e M. MAHMUD - X-ray quantitative analysis by an emission-transmission method. **Anal. Chem.**, **38**: 76, 1966.
- [76] MANGELSON, N. F. *et alii* - Rapid multi-element analysis of biological samples using an energy-dispersive x-ray fluorescence method - In: Hoekstra, W. G., J.W. Suttie, H. E. Ganther, and W. Metz - Trace Element Metabolism in Animal-2, University Park Press, 439 p., 1974.
- [77] MATSUMOTO, E.; S. M. SIMABUCO e V. F. NASCIMENTO FILHO - Análise química de amostras de aerossóis utilizando a técnica de fluorescência de raios X. Anais 3^o ECPG/CENA/ USP, Piracicaba, SP, 1997, resumo, p. 64.
- [78] MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S. M., e NASCIMENTO FILHO, V.F. - Análise química de amostras de aerossóis utilizando a técnica de fluorescência de raios X. Anais VII CGEN, Belo Horizonte, MG, 1998 (no prelo).
- [79] McDOWELL, L. R. - Mineral in Animal and Human Nutrition. Academic Press, 1992, 524 pag.
- [80] MICHAELIS, W., e A. PRANGE - Totalreflexions Röntgenfluoreszenzanalyse. GKSS Forschung-zentrum, Geesthacht, 1987, 98 p.
- [81] MICHAELIS, W. *et alii* - Trace analytical capabilities of total reflection. **Adv. X-ray Anal.**, **28**: 75, 1985.
- [82] MICHAELIS, W. - Multielement analysis of environmental samples by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry, neutron activation analysis and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. **Fres. Z. Anal. Chem.**, **324**: 662, 1986.
- [83] MUKHTAR, S. *et alii* - Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometers to elemental determinations in water, soil and sewage sludge samples. **Analyst**, **116**: 333, 1991.
- [84] NASCIMENTO F^o, V. F. , e S. M. SIMABUCO - Análise instrumental de iodo em amostras de suplemento mineral para animais por fluorescência de raios X não dispersava com excitação radioisotópica. **Energ. Nucl. Agric.**, Piracicaba, **7**: 3 - 20, 1985/86a.

- [85] NASCIMENTO FILHO, V. F.; M. MENDES FILHO, E. S. B. FERRAZ, E. A. N. FERNANDES e L. C. R. PESSEDA - Possibilidade de emprego da análise por fluorescência de raios X na determinação do teor de solo em cana preparada. Anais I CGEN, Rio de Janeiro, RJ, 1986, vol. 2, 4 p.
- [86] NASCIMENTO FILHO, V. F.; M. MENDES FILHO, A. E. V. CARNEIRO e L. R. N. SILVA – Emprego da análise por fluorescência de raios X com dispersão de energia na pesquisa agrônômica. Anais I ERAN, Recife, PE, 1991, p. 67-78.
- [87] NASCIMENTO FILHO, V. F. - Técnicas analíticas nucleares na pesquisa agropecuária: fluorescência de raios X e ativação neutrônica. Piracicaba, Dept^o de Física e Meteorologia - ESALQ/USP e CENA/USP, apostila, maio/1993, 93 p.
- [88] NASCIMENTO FILHO, V. F. - Sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia com excitação radioisotópica. In: Anais II ENAN, Caxambu, MG, 1993, p. 85.
- [89] NASCIMENTO FILHO, V. F. e S. M. SIMABUCO - Uso da análise por ativação neutrônica com fonte radiativa (Cf-252) na determinação instrumental e simultânea dos teores de sódio, mangânes e cobre em amostras de suplemento mineral para animais. **Energ. Nucl. Agric.**, Piracicaba, **7**: 21 - 36, 1985/ 86.
- [90] NASCIMENTO FILHO, V. F.; E. A. N. FERNANDES, M. A. BACCHI e S. M. SIMABUCO - Evaluación del contenido de tierra en la caña de azúcar industrial por fluorescencia de rayos X. Anais SARX'94, Punta de Tralca, Chile, 1994, publicado em 1996, p. 55-60.
- [91] NASCIMENTO FILHO, V. F.; V. L. TORNISIELO, S. M. SIMABUCO, G. R. FURLAN e M. A. COSTA - Aplicación de la fluorescencia de rayos X con dispersión de energia en el estudio de la movilidad de agrotóxicos en suelos. Anais SARX'94, Punta de Tralca, Chile, 1994, publicado em 1996, p. 155-160.
- [92] NASCIMENTO FILHO, V. F., e SIMABUCO, S. M. - Uso da fluorescência de raios X com dispersão de energia e da reflexão total na análise de amostras ambientais. Anais do II Workshop do Projeto Piracena: A Bacia Hidrográfica como Unidade de Estudo, Estrutura e Processos, Nazaré Paulista, SP, 1996, p. 140-145.
- [93] NASCIMENTO FILHO, V. F. e PARREIRA, P. S. - Caracterização de fosfatos e gesso agrícola por fluorescência de raios X com fontes radioativas de ⁵⁵Fe, ²³⁸Pu e ¹⁰⁹Cd. Anais VII CGEN, Belo Horizonte, MG, 1998 (no prelo).
- [94] NASCIMENTO FILHO, V. F.; POBLETE, V. H.; PARREIRA, P. S.; ESPINOZA, V., E. P.; NAVARRO, A. A. - Sensibilidade analítica de um sistema de fluorescência de raios X por reflexão total. Anais VII CGEN, Belo Horizonte, MG, 1998 (no prelo).

- [95] NASCIMENTO FILHO, V. F.; P. S. PARREIRA, E. P. ESPINOZA V. e A. A. NAVARRO - Calibração de um sistema de fluorescência de raios X por reflexão total com módulo refletor duplo. Anais 3^o ECPG/CENA/ USP, Piracicaba, SP, 1997, resumo, p. 67.
- [96] NASCIMENTO FILHO, V. F.; V. L. TORNISIELO, M. A. COSTA e A. A. NAVARRO - Estudo de mobilidade de agrotóxicos em solos, utilizando cromatografia de camada delgada e fluorescência de raios X. Anais 3^o ECPG/CENA/USP, Piracicaba, SP, 1997, resumo, p. 68.
- [97] NASCIMENTO FILHO, V. F.; A. L. ABDALLA, C. M. KORNDÖRFER, A. A. NAVARRO e I. C. BUENO - Sensibilidades analíticas de diferentes modos de excitação em fluorescência de raios X para medida de traçadores em fezes de animais. Anais 3^o ECPG/ CENA/USP, Piracicaba, SP, 1997, resumo, p. 69.
- [98] NASCIMENTO FILHO, V. F.; V. H. POBLETE P., P S. PARREIRA, E. P. ESPINOZA V. e A. A. NAVARRO - Calibração e limites de detecção de um sistema de fluorescência de raios X por reflexão total com módulo refletor duplo. Anais VIII Workshop Anual de Usuários do LNLS, Campinas, SP, 1997, resumo, p. 14.
- [99] NASCIMENTO FILHO, V. F.; P S. PARREIRA, E. P. ESPINOZA V. e A. A. NAVARRO - Chemical analysis of plant and animal tissues using total reflection X-ray fluorescence with double reflector module. Anais do International Conference on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences (NAMLS), organizado por China Institute of Atomic Energia em cooperação com a AIEA, a ser realizado em Beijing, China, no período de 26-30/out/1997 (no prelo).
- [100] NASCIMENTO FILHO, V. F.; POBLETE, V. H.; PARREIRA, P. S.; ESPINOZA, V. e NAVARRO, A. A. - Sensibilidade analítica de um sistema de fluorescência de raios X por reflexão total. Anais VII CGEN, Belo Horizonte, MG, 1998 (no prelo).
- [101] NASCIMENTO FILHO, V. F.; POBLETE, V. H.; PARREIRA, P. S.; ESPINOZA, V. e NAVARRO, A. A. - Calibração e limites de detecção de um sistema de fluorescência de raio X por reflexão total com módulo refletor duplo. VIII Workshop Anual de Usuários do LNLS, Campinas, SP, 1997, resumo, p.147.
- [102] NEEF, J. D. *et alii* - Radioisotopic X-ray analysis. Part I. An instrumental configuration for the sensitive determination of a number of elements. **Anal. Chim. Acta**, **59**: 333, 1972.
- [103] OLIVEIRA, H.; L. C. ALVES, M. A. M. REIS e V. F. NASCIMENTO FILHO - Distribución de macro y micro elementos en discos de *Pinus* por la técnica de PIXE. Anais SARX'94, Punta de Tralca, Chile, 1994, publicado em 1996, p. 315-321.
- [104] OJEDA, N. *et alii* - Determination de V, Fe, Ni and S in petroleum crude oil by total reflection X-ray fluorescence. **Spectrochim. Acta**, **48B**: 247, 1993.

- [105] ONDINO, R. - Determinación de elementos contaminantes en suelos y agua para riego, por la técnica de fluorescência de raios X. Anais IV Seminário Latino-americano de Análisis por Técnicas de Rayos X, Punta de Tralca, 1994, publicado em 1996, 6 p.
- [106] PARREIRA, P. S. - Utilização da fluorescência de raios X no estudo da movimentação de alguns nutrientes em solos tratados com vinhaça. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Energia Nuclear na Agricultura/CENA - ESALQ/USP, Piracicaba, 1993, 152 p. (orientador: V. F. NASCIMENTO FILHO).
- [107] PARREIRA, P. S., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Efeitos de três diferentes tipos de amostras na sensibilidade de excitação/detecção dos raios X característicos do Al ao Ti em matrizes de solo excitadas com fonte de ^{55}Fe . Anais II ENAN, Caxambu, MG, resumo, 1993, p. 95-96.
- [108] PARREIRA, P. S., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Aplicação da técnica de ED-XRF com excitação com ^{55}Fe no estudo de alguns nutrientes em solo tratado com vinhaça. Anais do II ENAN, Caxambu, MG, 1993, resumo, p. 101-102.
- [109] PARREIRA, P. S., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Aplicação da técnica de ED-XRF com excitação por Fe-55 no estudo de alguns nutrientes em solo tratado com vinhaça - Dissertação, CENA-ESALQ/USP, 1993, 152 p. (orientador: V. F. NASCIMENTO FILHO).
- [110] PARREIRA, P. S., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Efeitos de três diferentes tipos de amostras na sensibilidade de excitação/detecção dos raios X característicos do Al ao Ti em matrizes de solo excitadas com fonte de Fe-55. Anais II ENAN, Caxambu, MG, 1993, resumo, p. 95-96.
- [111] PARREIRA, P. S., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Análisis cualitativo de modos de excitación y preparación de muestras para análisis de elementos en matriz de suelo por fluorescencia de rayos X. Anais SARX'94, Punta de Tralca, Chile, 1994, publicado em 1996, p. 101-106.
- [112] PARREIRA, P. S., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Elemental distribution in vinasse treated soils using energy dispersive X-ray fluorescence. **Journal of Nuclear Agriculture & Biology**, New Delhi, **24** (2): 83-91, 1995.
- [113] PARREIRA, P. S., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Análise de fosfatos e gesso agrícola por fluorescência de raios X por dispersão de energia: I - Condições experimentais com excitação radio-isotópica. Anais do I International Symposium on Nuclear and Related Techniques in Agriculture, Industry, Health and Environment (NURT/1997), III Taller: Las Técnicas Físicas Aplicadas a la Agricultura, Havana, Cuba, 1997, resumo.
- [114] PARREIRA, P. S.; V. F. NASCIMENTO FILHO, E. P. ESPINOZA e A. A. NAVARRO – Fluorescência de raios X com excitação radioisotópica na análise de fosfatos e gesso agrícola Anais 3^o ECPG/CENA/ USP, Piracicaba, SP, 1997, p. 70.

- [115] PEREIRA, E. S.; SIMABUCO, S. M., e NASCIMENTO FILHO, V. F. - Separação e determinação de cromo(III) e cromo(VI) em águas naturais e residuárias por fluorescência de raios X dispersiva em energia. Anais VII CGEN, Belo Horizonte, MG, 1998 (no prelo).
- [116] PAREKH, J. - Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of organic-rich soils and sediments. **Radiochem. Radioanal. Letters**, **50**: 1, 1981.
- [117] POBLETE, V. H.; G. BERNASCONI e G. LIENTSCHNING - Avances y tendencias de la espectrometría de rayos-X por reflexión total aplicada al análisis de ultratrazas. Anais do IV Seminário Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X, Punta de Tralca, Chile, 6 pag., 1994 (no prelo).
- [118] POBLETE, V. H.; P. CASTILLO e J. GÁLVEZ - Implementación y desarrollo de una metodología adaptada a la determinación de elementos traza en muestras ambientales utilizando espectrometría de rayos-X por reflexión total. Anais do IV Seminário Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X, Punta de Tralca, Chile, 6 pag., 1994 (no prelo).
- [119] POBLETE, V. H. *et alii* - Avances y tendencias de la espectrometría de rayos X por reflexión total aplicada al análisis de ultratrazas. Anais SARX'94, Punta de Tralca, 1994, publicado em 1996, p. 119-124.
- [120] PRADZYNSKI, A. H. *et alii* - Determination of selenium in water on the ppb level by co-precipitation and energy dispersive X-ray spectrometry. **Radiochem. Radioanal. Letters**, **21**: 227, 1975.
- [121] PRANGE, A.; A. KNOCHEL e W. MICHAELIS - Multi-element determination of dissolved heavy metal traces in seawater by total-reflection fluorescence spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, **172**: 79, 1985.
- [122] PRANGE, A. - Total reflection X-ray spectro-metry: method and applications. **Spectrochim. Acta**, **44B**: 437, 1989.
- [123] PRANGE, A., e H. SCHWENKE - Sample treatment for TXRF: requirements and prospects. **Adv. X-Ray Anal.**, **32**: 211, 1989.
- [124] PRANGE, A. *et alii* - Determination of trace element impurities in ultrapure reagents by total reflection X-ray spectrometry. **Spectrochim. Acta**, **46B**: 1385, 1991.
- [125] PRANGE, A., e H. SCHWENKE - Trace element analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Adv. X-ray Anal.**, **35**: 899, 1992
- [126] PRANGE, A. *et alii* - Determination of trace elements in river water using total reflection X-ray fluorescence. **Spectrochim. Acta**, **48B**: 207, 1993.
- [127] REUS, U. - Total reflection X-ray fluorescence spectrometry: matrix removal procedures for trace analysis of high purity silicon, quartz and sulphuric acid. **Spectrochim. Acta**, **44B**: 533, 1989.
- [128] REUS, U. - Determination of trace elements in oils and greases with total reflection X-ray fluorescence: sample preparation methods. **Spectrochim.**

Acta, 46B: 1403, 1991.

- [129] REUS, U., e A. PRANGE - An analyst's approach to total reflection XRF: features and applications. **Spectr. Europe, 5:** 26, 1993.
- [129] RHODES, J. R. - Portable radioisotope X-ray analysis techniques and applications. **Isot. Ra-diat. Technol., Washington, 8:** 153 - 161, 1971.
- [130] SANCHEZ, H. J. *et alii* - Análisis de superficies por reflexión total de rayos X. Anais SARX'94, Punta de Tralca, 1994 (no prelo), publicado em 1996, p 6.
- [131] SCHWENKE, H., e J. KNOTH - A highly sensitive energy dispersive X-ray spectrometer with multiple total reflection of the exciting beam. **Nucl. Instr. Meth., 193:** 239, 1982.
- [132] SIEGBAHN, (ed.) - Alpha, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy. North-Holland, Amsterdam, 959 pag., 1965.
- [133] SIMABUCO, S. M. - Uso da ativação neutrônica e fluorescência de raios X com fontes radioativas (^{252}Cf e ^{241}Am) na análise quali-quantitativa instrumental e simultânea de alguns elementos em amostras de suplemento mineral para animais. Dissertação, CENA-ESALQ/USP, 1984, 153 p. (orientador: V. F. NASCIMENTO FILHO).
- [134] SIMABUCO, S. M. - Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo. Tese, IPEN/CNEN - USP, 1993, 153 p. (orientador: V. F. NASCIMENTO FILHO).
- [135] SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Use of energy dispersive X-ray fluorescence analysis with radioisotopic excitation in study of the vinasse dynamics in soils. Anais do Seminário On Environmental Applications of Isotopes and Radiation, Santiago do Chile, Comissao Chilena de Energia Nuclear/AIEA, 28 p., 1993 (no prelo).
- [136] SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Estudo da dinâmica da vinhaça no solo utilizando a fluorescência de raios X por dispersão de energia com excitação radioisotópica. Anais II ENAN, Caxambu, MG, 1993, resumo, p. 87-88.
- [137] SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Análise quantitativa em fluorescência de raios X por dispersão de energia pelo método do irradiador aplicada à amostras geológicas. Anais II ENAN, Caxambu, MG, 1993, resumo, p. 93-94.
- [138] SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Quantitative analysis by energy dispersive X-ray fluorescence by transmission method applied geological samples. **Scientia Agricola**, Piracicaba, **51(2):** 197-206, 1994.
- [139] SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Study on vinasse dynamics in soil using energy dispersive X-ray fluorescence with radioisotopic excitation. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, **51 (2):** 207-215, 1994.
- [140] SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Análise quantitativa por

fluorescência de raios X com dispersão de energia em amostras de água e efluentes industriais. In: Anais V CGEN, Rio de Janeiro, RJ, 1994, p. 841-845.

- [141] SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Detección de metales pesados en aguas residuales y efluentes industriales: análisis cuanti-tativa por fluorescencia de rayos X con dispersión de energia. Anais SARX'94, Punta de Tralca, Chile, 1994, publicado em 1996, p. 137-142.
- [142] SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO - X-ray fluorescence and total reflection analysis using synchrotron radiation in environmental, industrial and agricultural researches. Anais do VI Workshop Anual de Usuários do LNLS, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (MCT/CNPq), Campinas, SP, 1995, resumo, p. 143.
- [143] SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia com excitação radioisotópica na caracterização de lodo de galvanização. Anais III ENAN, Águas de Lindóia, SP, 1995, p. 240-245.
- [144] SIMABUCO, S. M.; V. F. NASCIMENTO FILHO e G. R. INÁCIO - Monitoramento de metais a nível de traços em águas naturais da região de Campinas por fluorescência de raios X com dispersão de energia. Anais III ENAN, Águas de Lindóia, SP, 1995, p. 298-304.
- [145] SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Uso da fluorescência de raios X com dispersão de energia e da reflexão total na análise de amostras ambientais. Anais I Workshop Luz Síncrotron e Meio Ambiente, LNLS/MCT/CNPq, Campinas, SP, 1996, resumo, p. 21.
- [146] SIMABUCO, S. M.; V. F. NASCIMENTO FILHO; G. R. INÁCIO e A. A. NAVARRO - Determinação de metais pesados a nível de traços em amostras de chorume pela técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. Anais VI CGEN, Rio de Janeiro, RJ, 1996, 5 p. (CD-ROM).
- [147] SIMABUCO, S. M.; V. F. NASCIMENTO FILHO, D. B. VIEIRA e M. T. F. LUDOVICE – Determinação de elementos traços em água de percolação em solos submetidos a aplicação de vinhaça, empregando a fluorescência de raios X por dispersão de energia. Anais VI CGEN, Rio de Janeiro, RJ, 1996, 5 p. (CD-ROM).
- [148] SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Uso da fluorescência de raios X com dispersão de energia e da reflexão total na análise de amostras ambientais. Anais do I Workshop Luz Síncrotron e Meio Ambiente, realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (MCT/CNPq), Campinas, SP, 1996, p. 21-26.
- [149] SIMABUCO, S. M.; V. F. NASCIMENTO FILHO, G. R. INÁCIO e A. A. NAVARRO - Empleo de la fluorescencia de rayos X por dispersión de energia en la caracterización de muestras de lixiviado. Anais SARX'96, Córdoba, Argentina, 1996, p.1-6.

- [150] SIMABUCO, S. M.; V. F. NASCIMENTO FILHO e E. F. O. JESUS - Determinación de metales pesados al nivel de trazas en efluentes industriales por fluorescencia de rayos X dispersiva en energia. Anais SARX'96, Córdoba, Argentina, 1996, p. 25-30.
- [151] SIMABUCO, S. M.; E. F. O. JESUS e V. F. NASCIMENTO FILHO - Determinación de elementos trazas en muestras de origen biológica empleando la fluorescencia de rayos X por dispersión de energia. Anais SARX'96, Córdoba, Argentina, 1996, p. 58-63.
- [152] SCHMIDT, D. *et alii* - Trace metal determinations by total reflection X-ray fluorescence analysis in the open Atlantic Ocean. **Spectrochim. Acta**, **48B**: 171, 1993.
- [153] SMID, A. E. , R. I. BARNISEL e D. E. PEASLEE - X-ray emission technique for determining potassium in corn leaves. **Agron. J.**, Madison, **64**: 78 - 80, 1972.
- [154] SMITH, S. L., H. O. BEALS, S. F. HAJEK e T. C. DAVIS - X-ray spectroscopic analysis of six mineral elements in woody tissues. Alabama Experim. Station Bull. no. 488, Auburn, 43 pag., 1977.
- [155] STÖSSEL, R. P., e A. PRANGE - Determination of trace elements in rainwater by total reflection X-ray fluorescence. **Anal. Chem.**, **57**: 2880, 1985.
- [156] STRELI, C. *et alii* - Light element analysis with TXRF. **Adv. X-ray Anal.**, **35**: 947, 1992.
- [157] TAKEDA, M. H. S. - Aplicação de um aparelho portátil de fluorescência de raios X, por excitação radioisotópica, em análise química de minérios de manganês e ferro. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica - USP, São Paulo, 65 pag., 1975.
- [158] TERTIAN, R., e F. CLAISSE - Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Heyden, Londres, 1982, 385 p.
- [159] TÖLG, G., e R. KLOCKENKÄMPER - The role of total reflection X-ray fluorescence in atomic spectroscopy. **Spectrochim. Acta**, **48B**: 111, 1993.
- [160] TORNISIELO, V. L., V. F. NASCIMENTO FILHO, G. R. FURLAN, S. M. SIMABUCO e M. A. COSTA - Aplicação da fluorescência de raios X com dispersão de energia no estudo da mobilidade de agrotóxicos em solos. In: Anais V CGEN, Rio de Janeiro, RJ, 1994, p. 823-826.
- [161] TORNISIELO, V. L.; V. F. NASCIMENTO FILHO, G. R. FURLAN, S. M. SIMABUCO, J. B. REGITANO, M. A. COSTA e A. A. NAVARRO - Uso da cromatografia delgada de solos para avaliação da mobilidade do produto Leng 3. Anais VI CGEN, Rio de Janeiro, RJ, 1996, 5 p. (CD-ROM).
- [162] TORNISIELO, V. L.; V. F. NASCIMENTO FILHO, G. R. FURLAN, S. M. SIMABUCO, J. B. REGITANO, A. A. NAVARRO e M. A. COSTA - Uso da cromatografia de camada delgada em solos e fluorescência de raios X para

avaliação da mobilidade do produto “Leng-3”. Pesticida: **Revis-ta de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, **7** (jan/dez): 17-24, 1997.

- [163] van ESPEN, P. *et alii* - AXIL - X-Ray Analysis Software. Users Manual. Canberra Packard, Benelux, 72 pag., s/data.
- [164] WOBRAUSCHEK, P., e H. AIGINGER – Analytical application of total reflection and polarized X-ray. **Fres. Z. Anal. Chem.**, **324**: 865, 1986.
- [165] WOBRAUSCHEK, P., e P. KREGSAMER - Total reflection X-ray fluorescence analysis with polarized X-rays, a compact attachment unit, and high energy X-rays. **Spectrochim. Acta**, **44B**: 453, 1989.
- [166] WOBRAUSCHEK, P. *et alii* - TXRF with various excitation sources. **Adv. X-ray Anal.**, **35**: 925, 1992.
- [167] WOBRAUSCHEK, P. *et alii* - Total reflection X-ray fluorescence analysis using special X-ray sources. **Spectrochim. Acta**, **48B**: 143, 1993.
- [168] YAKUBOVICH, A. L., S. M. PRZHIYAL-FOVSKY, G. N. TSAMERIAN e I. R. ROSCHINA - X-ray radiometric analysis of ores and minerals using apparatus based on semiconductor detectors. **J. Radioanal. Chem.**, **57**: 447, 1980.
- [169] YAP, C. T. - X-ray total reflection fluorescence analysis of iron, copper, zinc and bromine in human serum. **Appl. Spectrosc.**, **42**: 1250, 1988.
- [170] YONEDA, Y., e T. HORIUCHI - Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis. **Rev. Sci. Instr.**, **42**: 1069, 1971.
- [171] ZIEGLER, C. A. - Application of Low Energy X- and Gamma-Rays. Nova Iorque, Gordon and Breach, 463 pag., 1971.
- [172] ZUCCHI, O. L. A. D., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Quantificação de microelementos em suplemento mineral para animais por fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda. In: Anais II ENAN, Caxambu, MG, 1993, p. 99-100.
- [173] ZUCCHI, O. L. A. D. - Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais. Tese, IPEN/CNEN - USP, 1994, 175 p. (orientador: V. F. NASCIMENTO FILHO).
- [174] ZUCCHI, O. L. A. D., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais. Parte 1: Dispersão de comprimento de onda. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, **30** (12): 1427-1439, 1995.
- [175] ZUCCHI, O. L. A. D., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais. Parte 2: Dispersão de energia. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, **30** (12): 1441-1452, 1995

- [176] ZUCCHI, O. L. A. D., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Caracterização qualiquantitativa de elementos em suplementos minerais para animais, pela técnica de fluorescência de raios X. In: Anais do V CGEN, Rio de Janeiro, RJ, 1994, p. 853-857.
- [177] ZUCCHI, O. L. A. D.; V. F. NASCIMENTO FILHO e S. M. SIMABUCO - Composición química de suplementos minerais para animales, por el empleo de la técnica de fluorescência de rayos X. Anais SARX'94, Punta de Tralca, Chile, 1994, publicado em 1996, p. 179-184.