



## Desempenho analítico das técnicas instrumentais EDXRF e ICPOES na quantificação de espécies químicas inorgânicas em amostras de águas naturais

**Leonardo Roggen<sup>1</sup>, Rodrigo José Castro<sup>2</sup>, Paulo Roberto Bairros<sup>3</sup>,  
Danielle Schnitzler<sup>4</sup>, Arci Dirceu Wastowski<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Maria (leonardo.roggen@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Santa Maria (rodrigocastro.eas.ufsm@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade de São Paulo e Universidade Federal de Santa Maria (paulo\_bairros@usp.br)

<sup>4</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná (daniellec@utfpr.edu.br)

<sup>5</sup>Universidade Federal de Santa Maria (wastowski@ufms.com)

### Resumo

*O presente estudo busca avaliar por meio de figuras de mérito analítico a precisão da técnica fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF), na quantificação de traços em amostras de água natural oriundas de um reservatório destinado ao abastecimento público, comparando o desempenho analítico, tendo como referência a técnica de espectrometria de emissão ótica por plasma indutivo acoplado (ICPOES). A área de estudo escolhida foi o reservatório do Rio Lajeado Pardo, no noroeste do estado do Rio Grande do Sul. As amostragens foram realizadas em três pontos distintos do reservatório e baseadas em protocolos de técnicas limpas. Seguiu-se o protocolo 200.2 (USEPA) para a técnica ICPOES e os protocolos da técnica da mancha, método DDTC e termoconcentração para EDXRF. Pôde-se observar um melhor acordo entre o protocolo de referência e o de termoconcentração, tornando-se uma abordagem inovadora em relação aos demais protocolos de preparação amostral.*

**Palavras-chave:** Águas naturais. Espécies químicas. EDXRF. ICPOES. Comparação analítica

**Área Temática:** Tecnologia Ambiental

## Comparison of the analytical performance of EDXRF and ICPOES techniques in the determination of inorganic chemical species in natural water samples

### Abstract

*This study proposes through figures of analytical merit the evaluation of the precision technique of energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) in the quantification of trace elements in natural water samples from a reservoir destined to public supply, by having as reference the inductively coupled plasma optical emission (ICPOES). The study area is located on the Lajeado Pardo River in northwest Rio Grande do Sul. The sampling has been made in the reservoir in three different spots, based on clean sampling techniques and following the 200.2 sample preparation procedure from the USEPA for the ICPOES technique, on other hand for EDXRF technique has been used the membrane filtration technique, the DDTC method and the thermo concentration technique. The result shows a better connection between the reference technique and the thermo concentration one, which becomes an innovative approach when related to other sample preparation procedures.*

**Key words:** Natural water. Chemical species. EDXRF. ICPOES. Analytical comparison.  
**Theme Area:** Environmental Technology



## 1 Introdução

As águas naturais, no transcorrer de seu curso agregam características que advêm de sua capacidade de dissolução, tornando-se distintas por características geológicas do solo, na bacia hidrográfica de drenagem na qual escoam, e pelo tipo de atividade humana existente nas proximidades do corpo hídrico. Atualmente existe um consenso de que o fornecimento sustentável de longo prazo de água de alta qualidade para consumo está ligado à preservação dos ecossistemas aquáticos (GERBERSDORF *et al.*, 2015; LUOMA *et al.*, 2009).

Em bacias hidrográficas contaminadas, as concentrações de espécies químicas na coluna de água tendem a ser várias vezes superiores aos níveis de base, ou mesmo aos valores específicos de referência de legislações, e podem expressar danos significativos para os ecossistemas. A presença de compostos inorgânicos antropogênicos cresce continuamente, sendo um dos principais problemas modernos para a qualidade das águas (ANCION *et al.*, 2013; BURTON & JOHNSTON, 2010).

Entre esses, as espécies metálicas se diferenciam por não serem facilmente degradáveis, podendo se acumular em todos os compartimentos ambientais dos sistemas hídricos, influenciando em sua toxicidade. A gestão dos riscos ecológicos oriundos da contaminação por elementos inorgânicos (metais, ametais, semimetais) em ambientes aquáticos permanece um desafio importante para as ciências ambientais, pois estes continuam a ser empregados em grande escala nos produtos utilizados pelas sociedades modernas (SANTOS *et al.*, 2013).

As estratégias utilizadas para estimar as concentrações médias de elementos inorgânicos em amostras de águas naturais têm progredido ao longo dos últimos anos e diferentes técnicas analíticas têm sido empregadas na quantificação de compostos. A fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF), também está em conformidade com as demais técnicas analíticas e tem sido empregada na quantificação de espécies químicas em vários tipos de amostras de caráter ambiental (SILVA *et al.*, 2016; AKBULUT *et al.*, 2014).

A EDXRF é uma técnica quali-quantitativa, multielementar, simultânea, não destrutiva, de preparação amostral simplificada que permite análise direta de amostras, dispensando processos de abertura amostral e que apresenta pequeno custo de operação quando comparado a outros métodos (NASCIMENTO FILHO, 1999). Nesse sentido, o monitoramento, pela técnica EDXRF, de espécies metálicas em amostras de águas naturais de sistemas hídricos representa uma abordagem promissora e inovadora na área ambiental (MARGUÍ *et al.*, 2014).

Além disso, pesquisas que avaliem o grau de proximidade dos resultados obtidos por métodos de diferentes naturezas, quando confrontados a uma mesma matriz ambiental são de grande importância na área analítica (SILVA *et al.*, 2016; AKBULUT *et al.*, 2013). Dessa forma, este estudo centra-se na avaliação da exatidão da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF) executada no equipamento Shimadzu (modelo Rany, Série EDX - 720) em processo de validação de figuras de mérito analítico, e adotando-se como referência a técnica de espectrometria de emissão ótica por plasma indutivo acoplado (ICPOES), realizadas no aparelho Perkin Elmer (modelo Optima 8300), com o intuito de quantificar traços de espécies químicas inorgânicas em amostras de água.

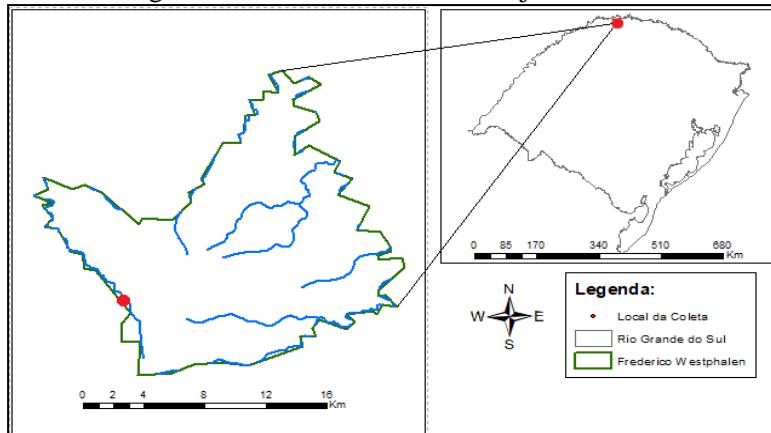
## 2 Metodologia

### 2.1 Área de Estudo



O reservatório do Rio Lajeado Pardo ( $53^{\circ}26'08''$  W;  $27^{\circ}22'28''$  S) é responsável pelo abastecimento público das cidades de Frederico Westphalen e Caiçara, municípios localizados na região Noroeste do estado do Rio Grande do Sul. A captação das águas é realizada pela Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), que também responde pelas ações de gestão e manutenção do reservatório.

Figura 1 - Reservatório do Rio Lajeado Pardo



Fonte: autores

## 2.2 Amostragem, acondicionamento e preparação de soluções

Todo os materiais utilizados, os cuidados na amostragem e preparação das amostras foram baseados em protocolo de técnicas limpas. O intuito era garantir a integralidade das amostras evitando possíveis contaminações que prejudicariam as demais etapas analíticas (ANA/CETESB, 2011).

Todos os recipientes de coleta e armazenamento passaram por processos de preparação em sistemas de banhos de detergente a 10% por 24 horas, três lavagens com água destilada, seguido por banho de ácido nítrico a 10% por 24 horas, com cinco lavagens com água ultrapura e secagem em escorredor a temperatura ambiente (SILVA *et al.*, 2016; PARRON *et al.*, 2011).

Os procedimentos de coleta de água foram realizados por duas pessoas (abordagem mãos sujas e mãos limpas), onde uma é responsável pelo manuseio dos materiais que entram em contato direto com as amostras e a outra manipula os materiais destinados a receber a amostra (USEPA, 1996). As amostras de água destinadas para análises de espécies metálicas foram coletadas com garrafa Van Dorn de polipropileno e armazenadas em frascos boca larga com tampa de polipropileno de 1 L, ambos aclimatados com água do próprio ambiente.

As amostras foram depositadas em sacos de polipropileno de 2 L tipo zip lock, duplos, identificadas com etiquetas internas e externas, escritas a lápis e armazenadas em caixa térmica com criogel para resfriamento até a chegada ao laboratório (SILVA *et al.*, 2016; PARRON *et al.*, 2011). No laboratório as amostras foram acidificadas com ácido nítrico ultrapuro até seu pH ser inferior a 2, e mantidas sob refrigeração -5 °C. Todos os reagentes químicos utilizados no estudo possuíam grau analítico e as soluções foram preparadas com água ultrapura proveniente do aparelho Direct-K 8UV marca Milipore.

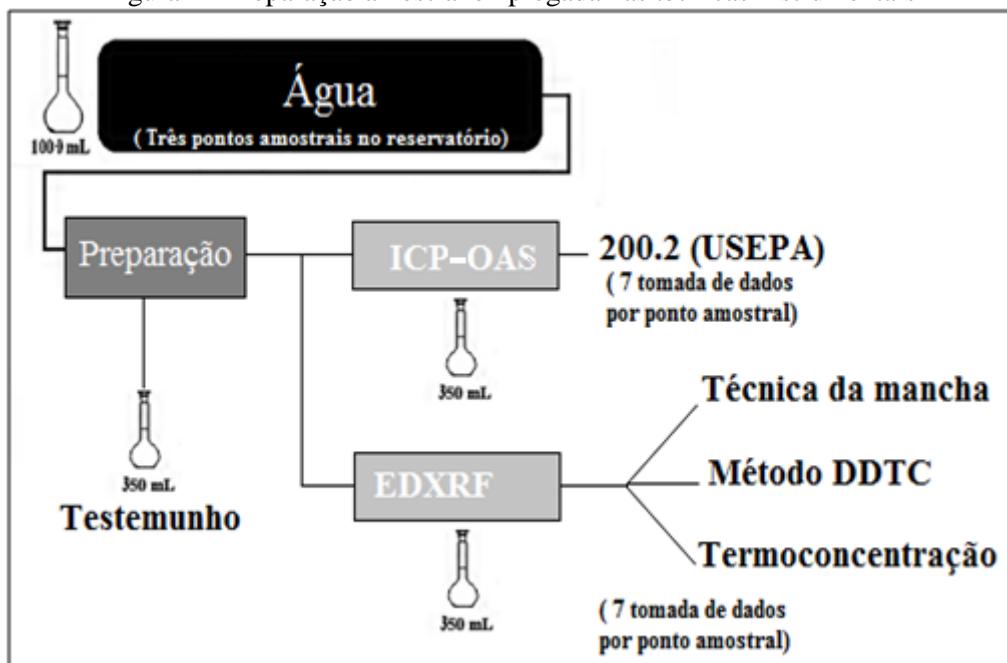
A campanha amostral foi destinada a comparação do desempenho analítico das técnicas instrumentais EDXRF e ICPOES. Nesse sentido, foram amostradas, segundo protocolos de técnicas limpas, 1 L de água natural em cada um dos três pontos amostrais do reservatório do



Lajeado Pardo. No laboratório cada uma dessas amostras teve seu pH reduzido a valores inferiores a 2 com ácido nítrico ultra-puro para eliminar a atividade dos microorganismos.

A seguir cada uma das amostras de 1 L foi fracionada em três sub-amostras de 325 mL cada, sendo uma destinada a ICPOES, outra destinada a EDXRF e uma terceira foi mantida no laboratório como testemunho. O objetivo deste procedimento foi assegurar que cada um dos protocolos de preparação amostral e cada uma das técnicas analíticas utilizassem a mesma amostra referente aos distintos pontos amostrais para a tomada de dados. Na Figura 2 é apresentado um esquema do fracionamento amostral e são indicados os protocolos de preparação amostral em cada técnica analítica:

Figura 2 - Preparação amostral empregada nas técnicas Instrumentais



Fonte:autores

Na EDXRF foram utilizados três protocolos: (i) Técnica da mancha (com micropipeta retira-se uma alíquota de 25  $\mu$ L da amostra e deposita-se em filtro de acetato de celulose 0,45  $\mu$ m com posterior secagem em estufa a 45°C por 2 horas para posterior análise); (ii) Método DDT (adiciona-se uma solução de Fe 500  $\mu$ g e outra de ditilcarbomato de sódio a 100 mL, posteriormente filtra-se a amostra em sistema de filtração de membranas e procede-se a análise) e (iii) termoconcentração (toma-se 100 mL da amostra e procede a redução de volume para 1 mL em sistema termoconcentrador, a seguir retira-se com micropipeta uma alíquota de 25  $\mu$ L e deposita-se sobre membrana de acetato de celulose 0,45  $\mu$ m com posterior secagem em estufa a 45°C por 2 horas ) (MARGUÍ *et al.*, 2014; NASCIMENTO FILHO, 1999).

O manuseio de amostras foi sobre bancadas de granito, previamente limpas e cobertas com papel toalha, com espátulas e luvas descartáveis de polietileno sem talco. Materiais como membranas de filtração (acetato de celulose 0,47 mm) foram manipuladas com auxílio de pinças plásticas.

### 2.3 Determinação de elementos em amostras de água natural

A digestão ácida para a abertura das amostras foi feito utilizando o protocolo 200.2



(USEPA). Esse protocolo consiste em um processo de digestão tomando-se 100 mL de amostra de água com ácido nítrico (100%) e ácido Clorídrico (100%), na proporção 1 + 2 mL, em bêquer de 250 mL recoberto com vidro de relógio, sobre chapa de aquecimento a temperatura de 85°C, propiciando a redução de volume amostral até 25 mL, com posterior aferição em balão volumétrico para 50 mL.

A espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICPOES) foi empregada na quantificação de traços frente ao protocolo 200.2 (USEPA) e todas as análises foram realizadas em quintuplicatas. A averiguação da qualidade do processo analítico se deu pela determinação das figuras de mérito analítico (INMETRO, 2011; ANVISA, 2003) que foram estabelecidas por meio da recuperação de uma solução multielementar para ICP marca Sigma-Aldrich.

O aparelho empregado na quantificação das espécies metálicas foi um ICPOES Perkin Elmer (modelo Optima 8300) e as condições de uso foram: potência de radiofrequência (1300 W); plano de visão axial; fluxo de gás refrigerante ( $8 \text{ L min}^{-1}$ , argônio); fluxo de gás de arraste ( $0,2 \text{ L min}^{-1}$ , nitrogênio) e velocidade da solução no nebulizador ( $0,55 \text{ mL min}^{-1}$ ); retardamento da leitura (60 s); tempo de integração (1-5 s); vazão da bomba peristáltica ( $1 \text{ mL min}^{-1}$ ).

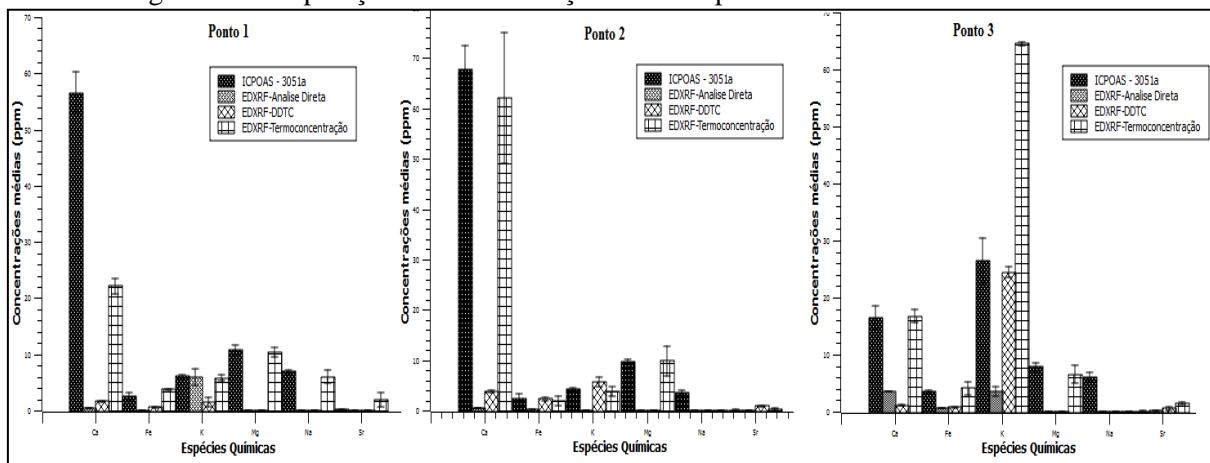
#### 2.4 Determinação das concentrações médias de elementos-traço por EDXRF

As análises das amostras das águas do reservatório do Lajeado Pardo foram realizadas em espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca Shimadzu (modelo EDX-720, Série Rany). As condições de operação do EDX-720 foram: tubo de raios X de Rh 3,0 kW; excitação de 15 kV para Si K $\alpha$  e 50 kV para U L $\alpha$ ; colimador de 10 mm; detector de Si(Li) arrefecido com nitrogênio líquido e tempo de integração de 100 s. As medições foram tomadas com as amostras suportadas sobre membranas de acetato de celulose 0,45  $\mu\text{m}$ .

### 3 Resultados

Na Figura 3 tem-se o gráfico comparativo de concentrações das espécies químicas, determinadas pelas diferentes técnicas analíticas (ICPOES e EDXRF) nas amostras de água natural do reservatório do Lajeado Pardo.

Figura 3 - Comparação das concentrações obtidas por diferentes técnicas analíticas



Fonte: autores



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Nota-se que existe uma tendência de aproximação das concentrações médias para as espécies Fe, P, Mg e Na quando compara-se com o ICPOES e o EDXRF. Há existência de desvios-padrão maiores na EDXRF quando comparada a ICPOES. Estas variações elevadas indicam a presença de erros na aquisição de dados, somado a isto, pode-se inferir que as técnicas acompanham as variações médias de concentrações dos distintos elementos de forma similar.

A quantificação simultânea de espécies químicas técnica EDXRF foi realizada pelo Método de Parâmetros Fundamentais calibrada com 25  $\mu\text{L}$  de padrão líquido multielementar suportado sobre membrana de acetato de celulose (0,45  $\mu\text{m}$ ) e com 30 tomada de dados de recuperação para o estabelecimento das figuras de mérito analítico precisão [C.V.(%)], recuperação (%) e teste Z-Score apresentadas na Tabela 1 (INMETRO, 2011; BONA *et al.*, 2007).

Tabela 1 - Figuras de mérito analítico da técnica EDXRF

<b>Analito</b>	<b>Padrão</b> $\bar{X} \pm I.C.$	$\bar{X} \pm I.C.$	C.V(%)	<b>EDXRF</b>	
				Rec. (%)	Z-Score
<b>Na</b>	$47,4 \pm 0,2$	$45,8 \pm 0,8$	3,5	96,6	1,0
<b>Mg</b>	$9,47 \pm 0,04$	$9,2 \pm 1,2$	22,5	97,4	0,1
<b>Al</b>	$47,40 \pm 0,2$	$46,1 \pm 1,6$	6,7	97,2	0,4
<b>K</b>	$94,70 \pm 0,4$	$118,0 \pm 3,8$	6,2	124,6	-3,2
<b>Ca</b>	$9,47 \pm 0,04$	$10,6 \pm 0,2$	3,4	112,5	-3,2
<b>Cr</b>	$47,40 \pm 0,2$	$47,3 \pm 0,4$	1,5	99,7	0,2
<b>Fe</b>	$9,47 \pm 0,04$	$7,2 \pm 0,2$	5,1	76,3	6,1
<b>Co</b>	$9,47 \pm 0,04$	$9,8 \pm 0,3$	6,0	103,4	-0,6
<b>Ni</b>	$47,40 \pm 0,2$	$59,4 \pm 0,9$	3,0	125,4	-6,7
<b>Cu</b>	$9,47 \pm 0,04$	$9,8 \pm 0,2$	3,4	103,4	-1,0
<b>Zn</b>	$9,47 \pm 0,04$	$9,3 \pm 0,4$	7,7	98,8	0,2
<b>Sr</b>	$9,47 \pm 0,04$	$9,2 \pm 0,8$	16,3	97,4	0,2
<b>Mo</b>	$47,40 \pm 0,6$	$63,1 \pm 0,7$	2,0	133,1	-12,6
<b>Ag</b>	$9,47 \pm 0,04$	$10,1 \pm 0,2$	3,7	107,2	-1,8
<b>Cd</b>	$9,47 \pm 0,04$	$5,4 \pm 1,3$	48,3	56,7	1,6
<b>Ba</b>	$9,47 \pm 0,04$	$10,4 \pm 0,02$	0,3	109,4	-30,4
<b>Tl</b>	$47,40 \pm 0,2$	$61,7 \pm 3,1$	9,7	130,3	-2,4
<b>Pb</b>	$94,70 \pm 0,4$	$154,4 \pm 5,3$	6,6	163,0	-5,9
<b>Bi</b>	$94,70 \pm 0,4$	$123,0 \pm 2,9$	4,5	129,9	-5,1

$\bar{X}$  = Concentração média

I.C. = Intervalo de confiança

Fonte: autores

Na Tabela 1 tem-se a precisão na forma de C.V. (%) apresentam valores elevados para Cd e Mg, indicando que para estes elementos a técnica não foi precisa. Segundo Wood (1999) variações da ordem de até 20% é aceitável na precisão de resultados obtidos com amostras ambientais. Para matrizes ambientais, a recuperação de métodos analíticos pode variar entre 80% e 110% (BRITO *et al.* 2003). A Tabela 2 apresenta as concentrações médias das espécies químicas obtidas nas amostras de água do reservatório do Lajeado Pardo, nos distintos pontos amostrais, frente aos protocolos de preparação amostral para análise em ICPOES e EDXRF.



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Tabela 2 - Concentrações obtidas pelas técnicas nos diferentes protocolos

ICPOES				EDXRF				EDXRF		EDXRF	
200.2 - USEPA		Análise Direta		DDTC		Termoconcentração					
	X ± IC	C.V. (%)		X ± IC	C.V. (%)	X ± IC	C.V. (%)	X ± IC	C.V. (%)	X ± IC	C.V. (%)
<b>Ponto 1</b>				<b>Ponto 1</b>				<b>Ponto 1</b>			
<b>Ca</b>	56,57 ± 3,8	15,7	<b>Ca</b>	0,38 ± 0,02	10,7	<b>Ca</b>	1,68 ± 0,1	9,7	<b>Ca</b>	22,11 ± 1,4	1,1
<b>Fe</b>	2,46 ± 0,7	6,4	<b>Fe</b>	-0,02	10,1	<b>Fe</b>	0,60 ± 0,1	0,7	<b>Fe</b>	3,73 ± 0,1	1,3
<b>K</b>	6,05 ± 0,32	7,2	<b>K</b>	5,98 ± 1,5	21,2	<b>K</b>	1,44 ± 0,9	22,1	<b>K</b>	5,8 ± 0,48	1,5
<b>Mg</b>	10,84 ± 0,84	17,6	<b>Mg</b>	-3,40	16,6	<b>Mg</b>	-5,15	20,3	<b>Mg</b>	10,35 ± 0,9	4,0
<b>Na</b>	6,88 ± 0,4	10,5	<b>Na</b>	-3,11	9,4	<b>Na</b>	-0,93	9,3	<b>Na</b>	6,01 ± 1,1	5,8
<b>Sr</b>	0,11 ± 0,01	11,9	<b>Sr</b>	0,03 ± 0,3	21,6	<b>Sr</b>	-0,35	35,8	<b>Sr</b>	1,91 ± 1,2	11,5
<b>Ponto 2</b>				<b>Ponto 2</b>				<b>Ponto 2</b>			
<b>Ca</b>	67,69 ± 4,7	17,9	<b>Ca</b>	0,53 ± 0,01	6,8	<b>Ca</b>	3,72 ± 0,2	4,6	<b>Ca</b>	62,01 ± 13,0	19,4
<b>Fe</b>	2,44 ± 0,9	7,3	<b>Fe</b>	0,12 ± 0,01	9,6	<b>Fe</b>	2,31 ± 0,4	0,4	<b>Fe</b>	1,95 ± 0,9	7,2
<b>K</b>	4,3 ± 0,3	7,2	<b>K</b>	-2,97	31,1	<b>K</b>	5,7 ± 0,9	9,7	<b>K</b>	3,83 ± 1,0	35,6
<b>Mg</b>	9,64 ± 0,4	10,1	<b>Mg</b>	-2,58	10,1	<b>Mg</b>	-10,64	15,1	<b>Mg</b>	9,85 ± 2,9	19,5
<b>Na</b>	3,51 ± 0,4	15,3	<b>Na</b>	-0,76	6,3	<b>Na</b>	-12,79	12,8	<b>Na</b>	-18,46	30,4
<b>Sr</b>	0,11 ± 0,02	4,7	<b>Sr</b>	-0,07	26,7	<b>Sr</b>	0,85 ± 0,2	20,6	<b>Sr</b>	0,27 ± 0,1	40,1
<b>Ponto 3</b>				<b>Ponto 3</b>				<b>Ponto 3</b>			
<b>Ca</b>	16,52 ± 2,0	19,6	<b>Ca</b>	3,63 ± 0,01	4,7	<b>Ca</b>	1,12 ± 0,1	3,8	<b>Ca</b>	16,74 ± 1,2	1,1
<b>Fe</b>	3,47 ± 0,3	16,4	<b>Fe</b>	0,60 ± 0,03	7,3	<b>Fe</b>	0,82 ± 0,1	0,6	<b>Fe</b>	4,09 ± 1,1	4,8
<b>K</b>	26,51 ± 4,0	17,9	<b>K</b>	3,56 ± 0,9	20,8	<b>K</b>	24,43 ± 0,9	1,9	<b>K</b>	64,48 ± 0,4	10,9
<b>Mg</b>	7,87 ± 0,70	21,9	<b>Mg</b>	-2,10	19,1	<b>Mg</b>	-4,92	23,7	<b>Mg</b>	6,50 ± 1,6	5,4
<b>Na</b>	6,01 ± 0,9	31,7	<b>Na</b>	-1,13	6,6	<b>Na</b>	-2,61	11,6	<b>Na</b>	7,16 ± 0,2	10,9
<b>Sr</b>	0,06 ± 0,01	23,8	<b>Sr</b>	0,17 ± 0,1	29,0	<b>Sr</b>	0,61 ± 0,3	13,1	<b>Sr</b>	1,48 ± 0,2	19,4

Fonte: Autores

O Sódio (Na) não foi detectado em nenhuma das preparações quando analisado por EDXRF. Já o Magnésio (Mg) não se mostrou sensível em ambos os métodos de preparo de amostra para o EDXRF, Analise Direta e no Método do DDTC. Em geral, as concentrações das espécies químicas pelas técnicas EDXRF e ICPOES foram equivalentes quando se compara o método 200.2 (USEPA) para ICPOES com a técnica propostas de Termoconcentração para EDXRF, mas ainda percebem-se maiores desvios-padrão no uso da EDXRF.

## 4 Conclusão

Os resultados preliminares sugerem um melhor acordo para os resultados das espécies químicas Ca, Fe, K, Mg e Na para com a protocolo da técnica de termoconcentração, tornando-se uma abordagem inovadora em relação aos demais protocolos de preparação amostral.. No entanto, na continuidade deste estudo, estes dados serão submetidos há estatísticas do critério do teste F e o teste T pareado.



## 5 Referências

- AKBULUT, S.; CEVIK, U.; VAN, A.A.; DE WAEL, K.; GRIEKEN, R.V. **Precision and accuracy of ST-EDXRF performance for As determination comparing with ICP-MS and evaluation of As deviation in the soil media.** Chemosphere. v. 96, n. 6, p.16-22, 2013.
- ANA/CETESB. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos.** São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, 2011.
- ANCION, P.Y.; LEAR, G.; DOPHEIDE, A.; LEWIS, G.D. **Metal concentrations in stream biofilm and sediments and their potential to explain biofilm microbial community structure.** Environmental Pollution, v. 173, p. 117-123, 2013.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos.** Brasília, DF, 2003.
- BONA, I. A. T.; SARKIS, J. E. S.; SALVADOR, V. L. R.; SOARES, A. L.; KLAMT, S. C. **Análise Arquiométrica de Cerâmica Tupiguarani da Região Central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, Usando Fluorescência de Raios X por dispersão de energia (EDXRF).** Química Nova, v. 30, n. 4, p. 785-790, 2007.
- BRITO, N. M. et al. **Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão.** Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13, jan./dez. 2003.
- BURTON, G.A.; JOHNSTON, E. **Avaliação de sedimentos contaminados no contexto de Múltiplos Estressores.** Environmental Toxicology and Chemistry, v. 29, n. 12, p. 2625-2646, 2010.
- GERBERSDORF, S.U.; CIMATORIUS, C.; CLASS, H.; ENGESER, K.H.; HEBICH, S.; HOLLERT, H.; LANGE, C.; KRANERT, M.; METZGER, J.; NOWAK, W.; SEILER, T.B.; STEGER, K.; STEINMETZ, H.; WEIPRECH, S. **Antropogenic trace compounds (ATCs) in aquatic habitats – Research needs on sources, fate, directions and toxicity to ensure timely elimination strategies and risk management.** Environment International, v.79, p.85-105, 2015.
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos.** São Paulo: Coordenação Geral de Acreditação, 2011.
- LUOMA, S.; CAIN, D.J.; RAINBOW, P.S. **Calibrating biomonitor to ecological disturbance: a new technique for explaining metal effects in natural waters.** Integrated Environmental and management, v. 6, n. 02, p. 199-209, 2009.
- MARGUI, E.; Zawisza, B.; Sitko, R. **Trace and ultra-trace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry.** Trends in Analytical Chemistry, 53, 73-83, 2014.
- NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF).** Laboratório de Instrumentação Nuclear da ESALQ, Campinas-SP, BR, 1999.
- PARRON, L.M.; MUNIS,D.H.F.; PEREIRA, C.M. **Amostragens para Análise Físico-Química. Manual de Procedimentos de Amostragem e Análise Físico-Química de Água.** Colombo: Embrapa Florestas. 2011.
- SANTOS, E.S.; GAMA, E.M.; FRANÇA, R.S.; SOUZA, A.S.; MATOS, R.P. **Espectrometria de fluorescência de raios-X na determinação de espécies químicas.** Enciclopédia Biosfera, v. 9, n. 17, p. 3413-3432, 2013.
- SILVA, P.R.B; MAKARA, C.N.; MUNARO, A.P.; SCHNITZLER, D.C.; WASTOWSKI, A.D.; POLETO, C. **Comparison of the analytical performance of EDXRF and FAAS techniques in the determination of metal species concentrations using protocol 3050B (USEPA).** International Journal River Basin Management, 14(4), 401-406., 2016.
- USEPA, Method 1669. **Sampling Ambient Water for Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Levels.** Washington DC, 1996.
- USEPA, Method 200.2. **Sample Preparation Procedure for Spectrochemical Determination of Total Recoverable Elements,** Washington, DC.
- WOOD, R. **How to validate analytical methods.** Trends in Analytical Chemistry, v. 18, n. 9-10, p. 624-632, 1999.