



ESTUDO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: Uma avaliação entre Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) na quantificação de elementos traços e majoritários em amostras de solo

Jordana de Souza Xavier^{(1) (2)}; Prof^a. Dr^a. Janice da Silva⁽¹⁾

(1) Universidade Do Vale Do Rio Dos Sinos - UNISINOS

(2) Instituto Tecnológico de Paleocianografia e Mudanças Climáticas - Itt OCEANEON

Jordanaxavier@unisinos.br

Palavras-Chave: Multielementar, geoquímica, instrumentação analítica.

Introdução

Os elementos químicos presentes no solo funcionam como um registro histórico que abrange de centenas a milhares de anos, permitindo a reconstrução de condições paleoambientais e paleoclimáticas (Obasi et al., 2019; Pedrão et al., 2021). Através da análise da composição elementar, é possível decifrar informações sobre a temperatura de oceanos antigos, ciclos climáticos e identificar assinaturas químicas de eventos de grande magnitude, como processos de intemperismo severo ou erupções vulcânicas (Govil, 1994; Nogueira Andrade et al., 2012; Pedrão et al., 2021). Esses indicadores químicos estão distribuídos em proporções muito distintas na matriz: enquanto os elementos majoritários ou "macros" ocorrem em níveis percentuais (%), os elementos "traços" são encontrados em concentrações na faixa de partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb) (Colzato, [S.d.]; Malvern Panalytical, 2026b; Nyika et al., 2019; Skoog et al., 2015).

A quantificação simultânea desse conjunto representa um desafio analítico relevante devido à complexidade físico-química do solo, que é considerado uma das matrizes mais difíceis de se analisar em função de interferências espectrais e efeitos matriciais severos (Guagliardi; Ricca; Cicchella, 2025; Nyika et al., 2019). Tradicionalmente, a disparidade de concentrações exige a aplicação de múltiplos métodos ou a realização de diluições sucessivas para ajustar os elementos majoritários à faixa linear de equipamentos voltados para traços, processos que são laboriosos, demorados e dispendiosos (Kempenaers, 2025; Obasi et al., 2019).

O ICP OES, historicamente, é a técnica de escolha para elementos traço devido aos seus baixos limites de detecção (LOD), geralmente na faixa de $\mu\text{g/L}$ (ppb) em solução (Sultana et al., 2023). No entanto, para solos, essa sensibilidade é degradada pelo fator de diluição intrínseco à digestão ácida. Em termos práticos, embora o ICP OES consiga detectar concentrações baixíssimas em um líquido, essa sensibilidade é reduzida quando transformamos o solo em soluções líquidas (Douvris et al., 2023; Nyika et al., 2019). E, embora capaz de medir concentrações elevadas, alguns elementos como Fe e Ca podem causar supressão do plasma ou exigir sucessivas diluições da amostra digerida para evitar a



saturação do detector. Cada etapa de diluição, é uma fonte potencial de erro analítico acumulado (Kempenaers, 2025; Nyika et al., 2019).

Já a EDXRF, tem equipamentos modernos alcançando LODs de cerca de 1 ppm para diversos metais (Malvern Panalytical, n.d.). Para elementos como Ni, Cu e Zn, a EDXRF já apresenta excelente concordância com o ICP OES (Bush, 2019; Guagliardi et al., 2025). Contudo, para traços ou elementos com energias de excitação desfavoráveis (como o Arsênio em matrizes complexas), a sensibilidade da EDXRF pode ser um limitante quando comparada ao plasma (Guagliardi et al., 2025; Sultana et al., 2023). Com a preparação por pérolas fundidas (fused beads), a fusão elimina os efeitos de tamanho de partícula e mineralógicos, garantindo que elementos como Si e Al sejam quantificados em uma matriz vítrea homogênea (Malvern Panalytical, 2026a; Watanabe, 2015).

Quanto às interferências e efeitos de matriz, o ICP OES sofre principalmente com interferências espectrais (sobreposição de linhas de emissão, especialmente severas em amostras ricas em Ferro) e interferências físicas relacionadas à viscosidade e carga de sólidos da solução ácida (Colzato, n.d.; P. Gaines, 2024; Nyika et al., 2019). Já no EDXRF, as principais interferências são os efeitos de matriz, onde um elemento pesado pode absorver a radiação de um elemento leve (Govil', [S.d.]; Guagliardi; Ricca; Cicchella, 2025).

A análise química focou em dois conjuntos de dados fundamentais: o pacote de elementos denominado de paleoredox (Mo, U, V, Ni, Cr, Co, Cu, Zn, As e Mn), que são marcadores essenciais para interpretar o histórico de oxigenação e estados redox em sedimentos (Algeo & Liu, 2020; Bom et al., 2023; Tribovillard et al., 2006), e os elementos da curva WROXI, composta por óxidos de Si, P, Mg, Al, Fe, S, Ca, K, Ti, Na e Mn (Malvern Panalytical, 2026a). O estudo utilizou materiais de referência certificados (CRM) para garantir a rastreabilidade metrológica e verificar o desempenho da EDXRF frente ao ICP OES através de modelos de regressão linear e testes estatísticos (Skoog et al., 2023).

Diante deste contexto, o presente trabalho avaliou a viabilidade da análise integrada de todos os elementos por meio de uma abordagem comparativa entre a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) e a Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF). Ambos os métodos foram aplicados de forma destrutiva neste estudo, considerando a digestão parcial para ICP OES e a preparação de pérolas fundidas para EDXRF. Questões como tempo, infraestrutura necessária, custos e impactos ambientais foram observadas no desenvolvimento do estudo.

Material e Métodos

O estudo utilizou 14 materiais de referência certificados (CRMs), incluindo sedimentos marinhos (MESS-4), basaltos (BCR-2) e solos contaminados (SS-2).

Para ICP OES (espectrômetro iCAP 7000 Series – Thermo Fisher), aplicou-se a técnica de calibração em meio amostra com padrões monoelementares, e adotou-se uma digestão parcial (pseudo-total) das amostras (0,250 g) utilizando misturas ácidas (5 mL de HNO₃ e 1 mL de HCl) em sistema de micro-ondas (Ethos-UP Milestone) baseado em normas como a EPA 3051A e ISO 54321:2020 (EPA - United States Environmental Protection Agency, 1996; U.S EPA, 2007). Todos os ácidos foram bidestilados (DuoPUR - Milestone), e todos os procedimentos de preparo das amostras e curvas de calibração foram realizados em uma sala limpa classe cem mil. Após a digestão, as amostras foram filtradas e avolumadas a 30 mL (D1 - diluição 1), com posterior diluição (15 vezes) para elementos majoritários (D2 –



diluição 2). Brancos analíticos foram empregados em todas as digestões, e a água utilizada em todas as etapas foi a ultrapura (Milli-Q Direct 8). Todos os materiais foram previamente descontaminados no sistema TraceClean, que utiliza vapor de HNO_3 concentrado a 240 °C.

Na análise de ICP OES foi aplicado um padrão interno (Sm, Dy, Er, Eu) para compensar derivas e um padrão de verificação externa da robustez da curva. A leitura foi realizada selecionando-se os modos de observação axial ou radial conforme a sensibilidade requerida por cada elemento (Thermo Fisher Scientific Inc, 2018). A qualidade da calibração foi verificada através da análise do coeficiente de determinação (R^2) e do erro padrão residual (RSE) e antes da extração dos dados todos os gráficos de intensidade foram tratados.

Para EDXRF (espectrômetro Epsilon 4 – Malvern Panalytical), optou-se pela preparação de pérolas fundidas (fused beads) pós calcinação (1000°C) das amostras. As fusões ocorreram na proporção de 10:1 (fundente tetraborato de lítio para amostra), na fusora automática VITRIOX Electric (Fluxana). A calibração do equipamento fundamentou-se no kit de padrões WROXI da Malvern Panalytical (Malvern Panalytical, 2026a), com todos os óxidos majoritários, expandida para o pacote paleoredox via inclusão dos padrões CRMs Till-2, Till-3 e BHVO-2. A qualidade das regressões foi monitorada através da análise do coeficiente de determinação (R^2) e do erro padrão residual (RSE). Durante a aquisição de dados, utilizou-se um fluxo contínuo de gás hélio (He) no compartimento de amostra.

No tratamento dos dados, observou-se o grau de recuperação dos padrões (refere-se à porção de concentração analisada em relação à certificada), o desvio padrão, a média e o coeficiente de variação das replicatas, a dispersão gráfica dos dados, e aplicou-se a remoção de outliers.

Resultados e Discussão

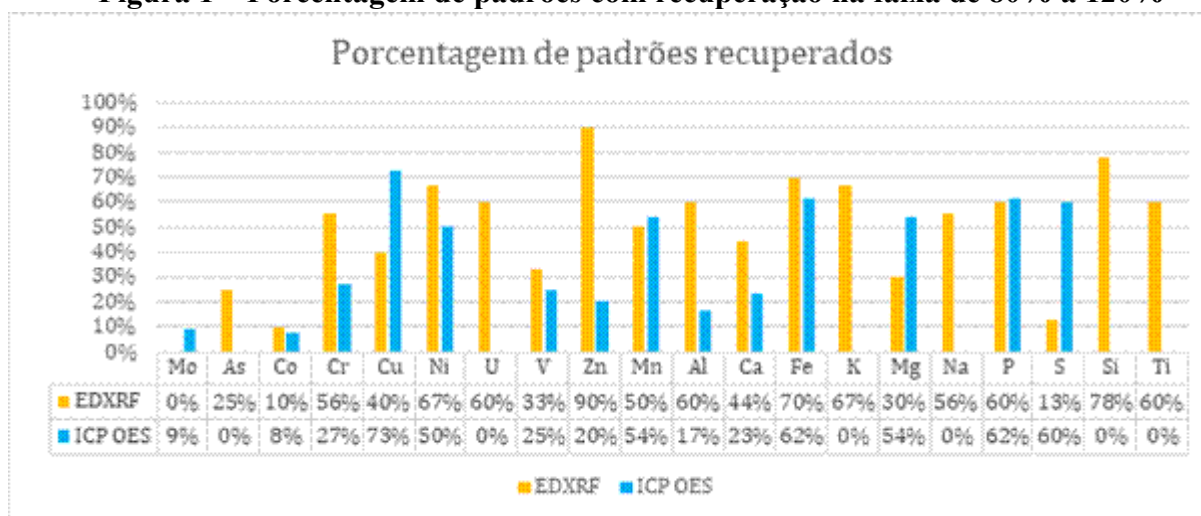
Incluindo análises de CRMs e calibrações realizadas, foi efetuado um total de 94 preparações e análises no ICP OES e 72 preparações e análises no EDXRF. Este cálculo não leva em conta o número de brancos analíticos empregados a cada batelada de preparação das amostras. As curvas de calibração desenvolvidas para ambas as técnicas apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0,96, demonstrando linearidade adequada para as faixas de concentração avaliadas.

A calibração do EDXRF, em função da quantidade de padrões calcinados e fundidos, exigiu mais tempo em um primeiro momento; exigiu semanas, enquanto a calibração do ICP OES levou algumas horas. Entretanto, o EDXRF manteve sua calibração por meses enquanto a calibração do ICP OES, apesar de mais rápida, é necessária à sua realização a cada sequência analítica. Em relação à preparação das amostras, foi obtido um tempo de preparo semelhante para a análise de EDXRF (calcinação e fusão de todos os padrões) e para a análise de ICP OES (digestões ácidas e diluições necessárias). A análise em si das amostras demorou mais tempo no ICP OES em função da necessidade da leitura dos padrões da calibração, padrões de controle de qualidade e do padrão interno. Em vista do tratamento de dados, no EDXRF não se fez necessário, enquanto os resultados do ICP OES exigiram algumas horas de tratamento das intensidades e espectros. Assim, desconsiderando essa etapa inicial de calibração do EDXRF, ele trouxe uma análise mais rápida da matriz de solos e com o emprego de um número menor de padrões, materiais de referência certificados e volume de gases nobres. Além disso, a análise via EDXRF não produziu nenhum resíduo líquido,

enquanto a análise via ICP OES produziu um volume expressivo de resíduo contaminado com metais e ácidos corrosivos.

Na figura 1, é possível observar a porcentagem de padrões, para os quais as análises recuperaram uma faixa entre 80% e 120% da concentração certificada, indicando uma frequência de padrões que atingiram as métricas estipuladas.

Figura 1 – Porcentagem de padrões com recuperação na faixa de 80% a 120%

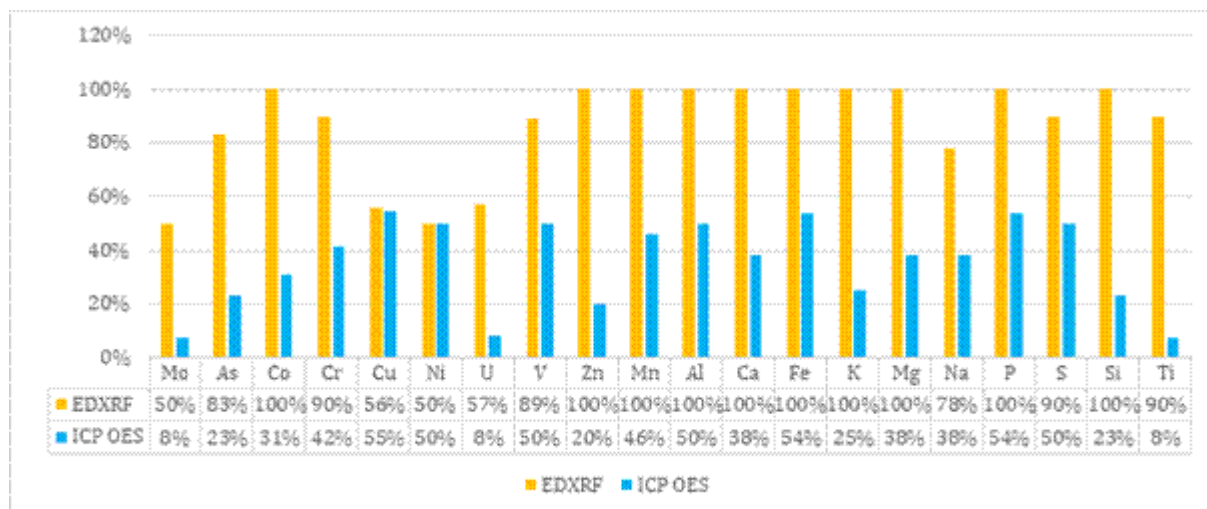


Fonte: A autora (2026).

Nestas condições, As, U, K, Na, Si e Ti foram elementos recuperados (considerando um grau aceitável de recuperação na faixa de 80% a 120%) somente em padrões analisados via EDXRF, já o Mo teve padrões dentro da faixa estabelecida de recuperação de 80% a 120% exclusivamente via ICP OES. Os elementos Cr, Ni, V, Zn, Al, Ca e Fe apresentaram maior frequência de recuperações na faixa de 80%–120% por EDXRF, ao passo que Cu, Mg e S apresentaram desempenho superior por ICP OES. Os elementos Co, Mn e P, tiveram uma frequência de recuperação próxima dentre as análises. Em suma, dos 20 elementos analisados, 13 foram recuperados de forma mais frequente via EDXRF.

Além disso, o EDXRF mostrou um menor CV (coeficiente de variação) nas análises realizadas em relação ao ICP OES. Para todos os elementos, a maior frequência (em porcentagem) de padrões com resultados de CV igual ou inferior a 15%, foram obtidos via EDXRF. Os resultados via ICP OES apresentam maior variação dentre suas replicatas, exceto em Ni que obteve a mesma frequência de padrões com CV na faixa citada pelos dois métodos. A seguir, na figura 2, é possível ver a porcentagem de padrões os quais suas replicatas apresentaram coeficiente de variação inferior ou igual a 15%.

Figura 2 – Porcentagem de padrões com CV dos resultados menor ou igual a 15%

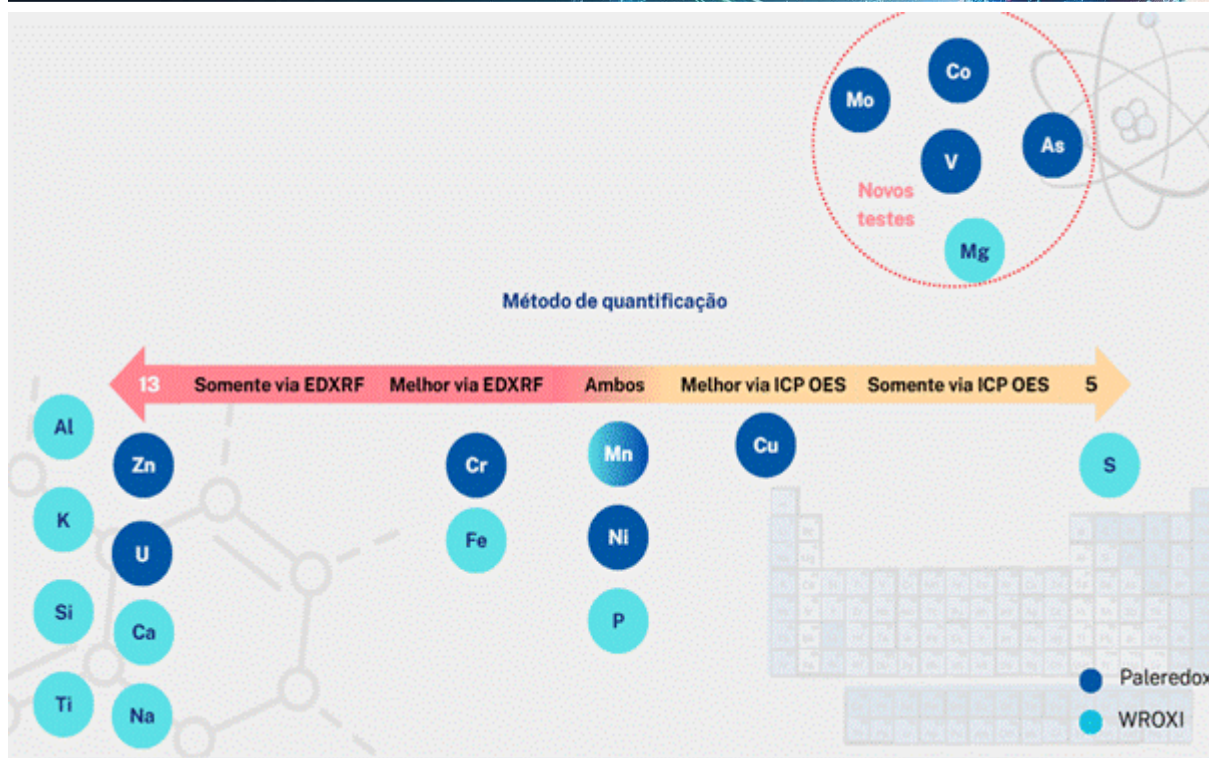


Fonte: A autora (2026).

A observação de que 13 dos 20 elementos analisados (incluindo Si, Al, Fe, Ca, K, Na e Ti) apresentaram melhores taxas de recuperação via EDXRF em relação ao ICP OES encontra respaldo direto nos trabalhos de Margu  et al. (2005) e Ali Al Maliki et al. (2017). Ambos os autores demonstram que procedimentos de digestão que não utilizam ácido fluorídrico (HF) — como o método pseudo-total adotado nesta pesquisa para preservar a integridade do equipamento — resultam na forma o de um resíduo de sílica insolúvel. Esse resíduo ret m quantitativamente analitos como K, Mn, Fe e Cu, impedindo sua completa solubiliza o e posterior detec o pelo plasma (Al Maliki et al., 2017; Margu  et al., 2005). Em contrapartida, a prepara o por pérolas fundidas no EDXRF dissolve integralmente a rede de silicato em uma matriz vítreia de tetraborato, eliminando essa barreira química e garantindo resultados mais próximos dos valores certificados (Kempenaers, 2018; Malvern Panalytical, 2026a; Margarita Torres et al., 2018). Essa abordagem garantiu que elementos majoritários da curva WROXI e diversos traços do pacote paleoredox fossem quantificados com maior exatidão via EDXRF. A avalia o da precisão reforçou essa tendência, com o EDXRF apresentando coeficientes de varia o (CV) significativamente menores e maior reprodutibilidade instrumental em compara o ao ICP OES.

Em vista da capacidade de quantifica o dos métodos, a Figura 3 apresenta um resumo dos resultados obtidos, tratados um a um, onde pode-se observar que o ICP OES, neste estudo, só se torna insubstituível para a quantifica o de Enxofre, e que a maioria dos elementos, sejam traços ou majoritários, obtiveram um resultado melhor via EDXRF. Oito (Al, Zn, K, U, Si, Ca, Ti e Na) dos elementos estudados foram quantificados somente via EDXRF, dois (Cr e Fe) obtiveram resultados mais confiáveis via EDXRF e três (Mn, Ni e P) apresentaram desempenho similar nas duas técnicas. O Cobre obteve melhor recupera o via ICP OES, mas também pode ser quantificado pelo EDXRF. Ainda, observa-se que 5 elementos (Mo, V, Co, As e Mg) precisam de novos testes para possibilitar a quantifica o por um destes métodos (Figura 3).

Figura 3 – Resultado geral dos elementos



Fonte: A autora (2026).

Além do EDXRF ter quantificado a maioria dos elementos, ele também exigiu menor infraestrutura para realização das análises, menor tempo de preparação, menor quantidade de consumíveis, tempo nulo de tratamento de dados, ausência da produção de resíduos corrosivos e a possibilidade da realização da análise via mão de obra técnica sem perda de qualidade dos resultados. Estes aspectos podem ser observados no Quadro 1.

Quadro 1 – Aspectos gerais das análises

Aspecto	ICP OES	EDXRF
Infraestrutura	· Sala limpa · Balança analítica · Destiladores + chillers · TraceClean e/ou banhos ácidos · Capelas de fluxo laminar e de exaustão · Microondas · ICP OES + nobreak +chiller · Milli-Q	· Fusora · Balança analítica · Mufla · EDXRF + nobreak
Tempo de calibração	Cerca de 2 horas	Cerca de 2 meses
Frequência de calibração	A cada análise	Perdura meses
Tempo de preparo	Cerca de 4 horas	Cerca de 3 horas
Tempo de análise	Cerca de 5 minutos por amostra	Cerca de 25 minutos por amostra



Consumíveis	· Argônio · Ácido nítrico · Ácido clorídrico · Padrões monoelementares · CRMs · Falcons plásticos	· CRMs · Fundente · Hélio
Tratamento de dados	Cerca de 2 horas – ajustes de intensidade nos espectros.	Não é necessário.
Sustentabilidade	Produz litros de resíduo contaminado com metais e ácidos corrosivos, além de muitos frascos plásticos contaminados.	Gera pérolas, que podem ser armazenadas sem riscos.
Mão de obra	Altamente capacitada, com senso analítico; Engenheiros químicos e químicos.	Nível técnico.

Fonte: A autora (2026).

O ICP OES apresentou menor tempo de calibração e análise, entretanto o fator da necessidade da calibração a cada análise, somado ao tempo necessário de tratamento dos dados acaba tornando a quantificação via ICP OES mais longa do que via EDXRF (considerando o período de rotina de laboratório pós calibração do EDXRF). Além disso, o ICP OES acaba exigindo uma mão de obra mais capacitada e com conhecimentos químico-analíticos aprofundados para produção de resultados confiáveis. A análise de ICP OES também se mostrou mais cara em função da quantidade de consumíveis, a necessidade de mão de obra especializada, a infraestrutura utilizada, e a necessidade do tratamento de resíduos produzidos durante a análise (Quadro 1).

Conclusões

Os resultados obtidos confirmam a elevada complexidade analítica da matriz de solo (Nyika et al., 2019) e como a escolha da técnica analítica influencia a qualidade dos resultados obtidos. A avaliação individual dos elementos permitiu identificar diferentes níveis de adequação dos métodos; somente o EDXRF foi capaz de quantificar Al, K, Si, Ti, Zn, U, Ca e Na, além de apresentar desempenho superior para Cr e Fe. O Cu apresentou ligeira vantagem de quantificação via ICP OES em termos de recuperação, e foi o único método capaz de quantificar o S. Os elementos Mn, P e Ni apresentaram desempenho aceitável por ambas as técnicas, enquanto Mo, V, Mg, As e Co demandam estudos complementares para verificar a possibilidade da quantificação por um destes métodos. De forma geral, dos vinte elementos investigados, treze podem ser quantificados por EDXRF e sete por ICP OES.

Do ponto de vista operacional, o EDXRF apresentou vantagens adicionais relacionadas à estabilidade de calibração, menor consumo de reagentes, eliminação do uso de ácidos concentrados, redução da geração de resíduos químicos, menor demanda de preparo de amostras e maior rapidez no fluxo analítico após a implementação da curva de calibração. Dessa forma, conclui-se que, nas condições avaliadas neste trabalho, o EDXRF demonstrou desempenho analítico superior ao ICP OES para a quantificação simultânea de elementos majoritários e traço em solos. Os resultados obtidos indicam que os avanços tecnológicos recentes ampliaram o potencial analítico da técnica, permitindo sua aplicação não apenas na



determinação de elementos majoritários, mas também na quantificação confiável de diversos elementos traço de interesse geoquímico e ambiental. Assim, o EDXRF consolida-se como uma alternativa robusta, rápida, precisa e ambientalmente mais sustentável para aplicações geoquímicas, ambientais e paleoclimáticas envolvendo a caracterização multielementar de solos.

Agradecimentos

Agradeço à Prof.^a Dra. Janice da Silva pela orientação e todo suporte prestado, e ao itt Oceaneon pela disponibilização da infraestrutura laboratorial indispensável para a realização deste trabalho.

Referências

- AL MALIKI, A., AL-LAMI, A. K., HUSSAIN, H. M., & AL-ANSARI, N. (2017). Comparison between inductively coupled plasma and X-ray fluorescence performance for Pb analysis in environmental soil samples. **Environmental Earth Sciences**, 76(12). <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6753-z>
- ALGEO, T. J., & LIU, J. (2020). A re-assessment of elemental proxies for paleoredox analysis. **Chemical Geology**, 540, 119549. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2020.119549>
- BOM, M. H. H., KOCHHANN, K. G. D., HEIMHOFER, U., MOTA, M. A. L., GUERRA, R. M., SIMÕES, M. G., KRAHL, G., MEIRELLES, V., CEOLIN, D., FÜRSICH, F., LIMA, F. H. O., FAUTH, G., & ASSINE, M. L. (2023). Fossil-Bearing Concretions of the Araripe Basin Accumulated During Oceanic Anoxic Event 1b. **Paleoceanography and Paleoclimatology**, 38(11). <https://doi.org/10.1029/2023PA004736>
- BUSH, L. (2019). Applying EDXRF to Agricultural Analysis. **Spectroscopy Supplements**, 34(11). <https://www.spectroscopyonline.com/view/applying-edxrf-agricultural-analysis?>
- COLZATO, M. (n.d.). **Fundamentos ICP OES**. Retrieved August 27, 2025, from <https://cmaa.esalq.usp.br/fundamentos-icp-oes/>
- DOUVIRIS, C., VAUGHAN, T., BUSSAN, D., BARTZAS, G., & THOMAS, R. (2023). How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. **Science of The Total Environment**, 905, 167242. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.167242>
- EPA - United States Environmental Protection Agency. (1996). Method 3052 - microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3052-microwave-assisted-acid-digestion-siliceous-and-organically-based>
- GAINES, P. (2024). ICP Operations Guide A Guide for Using ICP-OES and ICP-MS. **Inorganic Ventures, Inc.** <https://www.inorganicventures.com/icp-guide>
- GOVIL, P. K. (1994). X-ray fluorescence spectrometry in geological samples.
- GUAGLIARDI, I., RICCA, N., & CICCHELLA, D. (2025). Comparative Evaluation of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis Techniques for Screening Potentially Toxic Elements in Soil. **Toxics**, 13(4), 314. <https://doi.org/10.3390/toxics13040314>
- KEMPENAERS, L. (2018, February 1). Comparison of elemental analysis techniques – advantages of XRF in comparison with ICP and AAS. <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/insights/comparison-of-elemental-analysis-techniques-advantages-of-xrf-in-comparison-with-icp-and-aas/>
- KEMPENAERS, L. (2025, March 18). Comparando técnicas de ICP-MS, ICP-OES e XRF para testes de impurezas elementares em produtos farmacêuticos. <https://www.malvernpanalytical.com/br/learn/knowledge-center/insights/comparing-icp-ms-icp-oes-xrf-elemental-impurity-testing-pharmaceuticals>



- MALVERN PANALYTICAL. (n.d.). Epsilon 4. Retrieved August 31, 2025, from <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/product-range/epsilon-range/epsilon-4>
- MALVERN PANALYTICAL. (2026a). WROXI – Materiais de referência certificados. <https://www.malvernpanalytical.com/Br/Products/Category/Calibration-Standards/Elementalanalysisbyxrayfluorescence/Wroxi>.
<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/category/calibration-standards/elementalanalysisbyxrayfluorescence/wroxi>
- MALVERN PANALYTICAL. (2026b, May 24). Fluorescência de Raios X (XRF) - Aplicações de espectroscopia de fluorescência de raios X e XRF. <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/xray-analysis/x-ray-fluorescence>.
<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/xray-analysis/x-ray-fluorescence>
- MARGARITA TORRES, M., RICARDO CHRISTOFOLETTI, S., DE SOUZA SARDINHA, D., & HIRATA GODOY, L. (2018). Analysis of clayish sedimentary rocks from the contents of major elements, loss on ignition and x-ray diffraction (Number 1).
- MARGUÍ, E., QUERALT, I., CARVALHO, M. L., & HIDALGO, M. (2005). Comparison of EDXRF and ICP-OES after microwave digestion for element determination in plant specimens from an abandoned mining area. *Analytica Chimica Acta*, 549(1–2), 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.06.035>
- NOGUEIRA ANDRADE, L., GARCIA PRAÇA LEITE, M., & DE ALMEIDA PRADO BACELLAR, L. (2012). Composição mineralógica e geoquímica dos solos do parque estadual do Itacolomi-Ouro Preto/MG.
- NYIKA, J., ONYARI, E., DINKA, M. O., & MISHRA, S. B. (2019). A Comparison of Reproducibility of Inductively Coupled Spectrometric Techniques in Soil Metal Analyses. *Air, Soil and Water Research*, 12. <https://doi.org/10.1177/1178622119869002>
- OBASI, R. A., MADUKWE, H. Y., & OLAOSUN, T. (2019). Source Area Weathering, Paleo-Environment and Paleo-Climatic Conditions of Soils from Bitumen Rich Ode Irele Area of Ondo State, Nigeria. *European Journal of Engineering Research and Science*, 4(3), 59–67. <https://doi.org/10.24018/ejers.2019.4.3.1159>
- PEDRÃO, G. A., COSTA, K. B., TOLEDO, F. A. L., TOMAZELLA, M. O., & JOVANE, L. (2021). Semi-Quantitative Analysis of Major Elements and Minerals: Clues from a Late Pleistocene Core from Campos Basin. *Applied Sciences* 2021, Vol. 11, Page 6206, 11(13), 6206. <https://doi.org/10.3390/APP11136206>
- SKOOG, D. A., WEST, D. M., & HOLLER, F. J. (2023). Fundamentos de química analítica: Tradução da 10a edição norte-americana (3rd ed.). +A Educação - Cengage Learning Brasil. <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9786555584387/pageid/0>
- SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., & CROUCH, S. R. (2015). Fundamentos De Química Analítica: Tradução da 9a edição norte-americana (9th ed.). <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788522121373/>
- SULTANA, S., KHATUN, H., FARUQUEE, M., ISLAM, M., TONNY, H., & ISLAM, M. (2023). Comparison between Acid Digestion (ICP-OES) and X-ray Fluorescence (XRF) Spectrometry for Zinc Concentration Determination in Rice (*Oryza sativa* L.). *Foods*, 12(5), 1044. <https://doi.org/10.3390/foods12051044>
- THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. (2018). BRE0004150 - iCAP 7000 Series Operating Manual Rev C (Revision C). Thermo Fisher Scientific (Bremen). https://knowledge1.thermofisher.com/Trace_Elemental_Analysis/Inductively_Coupled_Plasma_-_Optical_Emission_Spectroscopy_ICP-OES/iCAP_Operator_Manuals/BRE0004150_-_iCAP_7000_Series_Operating_Manual_Rev_C
- TRIBOVILLARD, N., ALGEO, T. J., LYONS, T., & RIBOULLEAU, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- U.S EPA. (2007). Method 3051a microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. <https://www.epa.gov/esam/us-epa-method-3051a-microwave-assisted-acid-digestion-sediments-sludges-and-oils>



WATANABE, M. (2015). Sample preparation for X-ray fluorescence analysis IV.Fusion bead methodpart 1 basic principals. **Rigaku Journal**, 31(2).