



MONNA LYSA TEIXEIRA SANTANA

**QUANTIFICATION OF SOIL OXIDES VIA HANDHELD
X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY**

**LAVRAS – MG
2018**

MONNA LYSA TEIXEIRA SANTANA

**QUANTIFICATION OF SOIL OXIDES VIA HANDHELD X-RAY FLUORESCENCE
SPECTROMETRY**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro
Orientador

**LAVRAS – MG
2018**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Santana, Monna Lysa Teixeira.

Quantification of soil oxides via handheld X-ray fluorescence
spectrometry / Monna Lysa Teixeira Santana. - 2018.

42 p. : il.

Orientador(a): Bruno Teixeira Ribeiro.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Soil chemistry. 2. Tropical soils. 3. Spectrometer methods. I.
Ribeiro, Bruno Teixeira. . II. Título.

A minha família, pelo suporte, confiança e incentivo a todo momento.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda proteção e demonstração que tudo acontece no tempo certo.

A minha mãe Josélia, por todo amor, fortaleza e inspiração de viver.

Ao meu pai Aderbal, pelo alicerce, amor e incentivo diário.

A minha irmã Amanda, pela união e confiança. A minha vó Efigênia, por todo carinho e afeto. A minhas tias e primas, pela amizade, conselhos e ajuda de sempre.

Ao Vinícius por todo amor, afeto e companheirismo.

A Érica e família, por todo carinho e acolhimento.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência do Solo pela oportunidade.

Ao professor e orientador Bruno Ribeiro, pela dedicação, compreensão e exemplo profissional.

A FAPEMIG pela concessão da bolsa de estudo e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, e CAPES pelo auxílio financeiro.

Aos amigos do DCS pela amizade e por tornar a caminhada mais fácil, em especial a Jake, Soraya, Sara, Cris, Mari, Maria Jéssica e Yasmmin.

A Aninha e demais alunos de iniciação científica por todo apoio nas atividades.

Aos funcionários do DCS pelo apoio e amizade, em especial a Geila, Mariene, Bethânia, Lívia, Dirce, Maria Alice e Pezão.

Ao grupo “XRF” do DCS, em especial aos professores Luiz Roberto Guimarães Guilherme, Nilton Curi e Sérgio Henrique Godinho Silva pela contribuição na publicação do artigo fruto desta dissertação.

Ao servidor, agora aposentado, Carlos A. Ribeiro, pelo apoio e orientação na realização das análises de ataque sulfúrico.

Aos membros da banca, professores Nilton Curi (DCS/UFLA), Enio Tarso de Souza Costa (UFU) e Guilherme Lopes (DCS/UFLA), por aceitarem o convite.

*“Quando você quer alguma coisa, todo o universo
conspira para que você realize o seu desejo”*

Paulo Coelho

RESUMO GERAL

A caracterização da composição elementar de solos via fluorescência de raios-X (XRF) apresenta como principal vantagem ser uma análise com uso mínimo de reagentes químicos e sem geração de resíduos poluentes. Com o avanço tecnológico, conseguiu-se a miniaturização dos equipamentos de fluorescência de raios-X, com a emergência atualmente de vários modelos portáteis no mercado. Os equipamentos portáteis de fluorescência de raios-X (pXRF) ainda não são amplamente utilizados na caracterização de solos brasileiros, ao contrário de vários países no mundo. Vários fatores podem afetar os resultados obtidos com a utilização do pXRF. Esses fatores podem ser intrínsecos ao solo e às condições operacionais do equipamento. Conduziu-se este trabalho com o objetivo de determinar as concentrações de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e P_2O_5 em várias amostras de solo utilizando-se um pXRF da marca Bruker modelo S1 Titan LE. A determinação desses óxidos é importante para fins pedológicos, agrônômicos e ambientais e sempre foi realizada no Brasil pela tradicional análise do ataque sulfúrico. A mensuração da acurácia do pXRF na determinação dos óxidos foi realizada em diferentes condições operacionais: i) em laboratório, acondicionando-se as amostras de solo secas ao ar e peneiradas (< 2 mm) em filme plástico recomendado para análise via XRF e em sacos plásticos comuns e de baixo custo. As amostras foram ainda separadas de acordo com a escala de cor da carta de Munsell, na tentativa de verificar algum efeito da matriz do solo na quantificação dos óxidos de interesse; ii) em campo: resultados obtidos via pXRF no laboratório foram ainda comparados com aqueles obtidos diretamente no perfil de sete solos. As concentrações de Fe_2O_3 e TiO_2 determinadas pelo pXRF apresentaram boa correlação com aquelas determinadas pela tradicional análise do ataque sulfúrico. Para o Fe_2O_3 , a determinação feita diretamente no campo apresentou boa correlação com aquela feita no laboratório com amostras secas e peneiradas. O agrupamento prévio das amostras pela cor não contribuiu para melhoria das correlações obtidas. O uso de plástico comum e de baixo custo não influenciou negativamente os resultados obtidos via pXRF para os óxidos estudados.

Palavras-chave: Química do solo. Solos tropicais. Espectrometria.

GENERAL ABSTRACT

The soil chemical characterization via X-ray fluorescence analysis has as main advantage the minimum use of chemical reagents and without produce pollutant residues. Due to significant advances in technology, it was possible the miniaturization of X-ray fluorescence equipment. Nowadays, there are many portable X-ray fluorescence equipments (pXRF) available. The pXRF was not yet largely used for Brazilian soils characterization as many countries of the world. Many factors can influence the pXRF performance, which are related to soil attributes and operational conditions. This master dissertation work was carried out aiming to assess the concentration of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e P_2O_5 in several Brazilian soil samples via pXRF. These oxides are important for pedological, agronomical and environmental purposes and always were determined in Brazil by the traditional sulfuric acid digestion method. The measurement of accuracy was performed in diferente operational conditions, as follow: i) under laboratory conditions, sieved and air-dried soil samples were packed into either thin-film XRF plastic or common and low cost plastic bag. Aiming to verify any effect of soil matrix, the soil samples were grouped according to Munsell soil color chart; ii) in field: the results obtained under laboratory conditions were compared to those obtained directly on the soil profile. The handheld X-ray fluorescence spectrometer assessed accurately the Fe_2O_3 and TiO_2 contents of several tropical soils. For Fe_2O_3 , a good correlation was obtained between laboratory measurements and in-field measurements. Different soil grouped according to color did not influence the pXRF performance on oxides determination. The packing of soil samples using common and low cost plastic bag did not influence negatively the pXRF results.

Keywords: Soil chemistry. Tropical soils. Spectrometer methods.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1	Princípios da análise por fluorescência de raios-X.....	11
2.2	Aplicações e limitações dos pXRF's para fins agronômicos e ambientais.....	12
2.3	Fatores que influenciam a análise por pXRF	14
2.3.1	Umidade da amostra	14
2.3.2	Granulometria da amostra	16
2.3.3	Uso de polietileno no acondicionamento das amostras	16
2.4.5	Tempo de exposição da amostra.....	17
2.4.6	Limite de detecção e calibração do equipamento	18
	REFERÊNCIAS	20
	SEGUNDA PARTE - ARTIGO	23
	Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer	23
1	Introduction	24
2	Material and Methods	25
3	Results and discussion	31
4	Conclusions	38
	References	38

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A caracterização química de solos foi, historicamente, realizada por métodos potenciométricos, titulométricos, colorimétricos, gravimétricos, etc. Tais métodos são reconhecidos pela importância na caracterização de vários atributos do solo. No entanto, demandam o uso de vários reagentes, que se dispostos sem critérios no meio podem contaminar o ambiente. Além disso, são métodos que inutilizam as amostras, sendo considerados destrutivos, e demandam maior tempo para obtenção dos resultados analíticos. Por esses motivos, a tendência é a substituição gradual de tais métodos por aqueles considerados rápidos, não destrutivos e sem necessidade de uso de reagentes (WEINDORF et al., 2014). Na Ciência do Solo moderna, muitas análises químicas têm sido feitas satisfatoriamente com uso de métodos espectrométricos. Dentre esses, tem-se a análise via fluorescência de raios-X (XRF).

A análise de materiais via XRF tem como princípio a excitação dos elétrons presentes na amostra quando a mesma é irradiada com uma fonte específica de raios-X (KALNICKY; SINGHVI, 2001; GAZLEY; FISHER, 2014). Cada elemento apresenta uma assinatura espectral dada pela energia de transição dos elétrons nas camadas dos átomos e pelo comprimento de onda do fóton emitido (WEINDORF et al., 2014). Com o avanço tecnológico, foi possível a miniaturização dos equipamentos de fluorescência de raios-X. Atualmente, existem no mercado vários modelos portáteis (pXRF) para caracterização de diferentes materiais. Os pXRF's têm se mostrado uma ferramenta eficiente para caracterização de amostras de solo (in-situ ou ex-situ), com aplicações agronômicas, pedológicas e ambientais (WEINDORF et al., 2014; STOCKMANN et al., 2016). Ao contrário de vários países no mundo, os pXRF's ainda não foram amplamente utilizados na caracterização de solos brasileiros.

Vários fatores podem afetar os resultados obtidos via pXRF, a saber: teor de umidade (BERGER et al., 2009; BASTOS et al., 2012; PARSONS et al., 2013; STOCKMANN et al., 2016; RIBEIRO et al., 2018); granulometria (HICKSON; JURAS, 1986; LAIHO E PERÄMÄKI, 2005; SIMANDL et al., 2013; GAZLEY; FISHER, 2014; WEINDORF et al., 2014; SILVA et al., 2018); profundidade de penetração dos raios-X (PARSONS et al., 2013; GAZLEY; FISHER, 2014); acondicionamento das amostras (KALNICKY; SINGHVI, 2001

PARSONS e al., 2013; GAZLEY; FISHER, 2014); tempo de varredura (LAIHO; PERÄMÄKI, 2005; KILBRIDE et al., 2006; PEINADO et al., 2010; GUTIÉRREZ-GINÉS et al., 2013; GAZLEY; FISHER, 2014) e limites de detecção (MARLBOROUGH DISTRICT COUNCIL, 2013; KALNICKY; SINGHVI, 2001; HALL, et al., 2015; McCOMB et al., 2015).

Hipotetizou-se neste trabalho que o pXRF pode ser um equipamento útil e acurado para determinação das concentrações de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e P_2O_5 em amostras de solos tropicais. A determinação desses óxidos sempre foi realizada no Brasil pela tradicional análise do ataque sulfúrico devido a sua importância para fins pedológicos de classificação de solos e determinação do grau de intemperismo e agronômicos e ambientais pela quantificação dos nutrientes de plantas, além de outros elementos considerados benéficos e tóxicos (VETTORI, 1969; EMBRAPA, 1997, 2011, 2017). Assim, objetivou-se com este trabalho: i) comparar as concentrações de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e P_2O_5 obtidas via pXRF com aquelas obtidas pela análise de ataque sulfúrico; ii) verificar se o acondicionamento das amostras em filme plástico recomendado para análise via XRF ou em sacos plásticos comuns e de baixo custo influencia negativamente os resultados; iii) comparar os resultados obtidos com pXRF em condições laboratoriais, utilizando amostras secas e peneiradas, com aqueles obtidos diretamente no perfil do solo; iv) verificar se a matriz do solo, separada pela cor do solo, afeta os resultados obtidos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

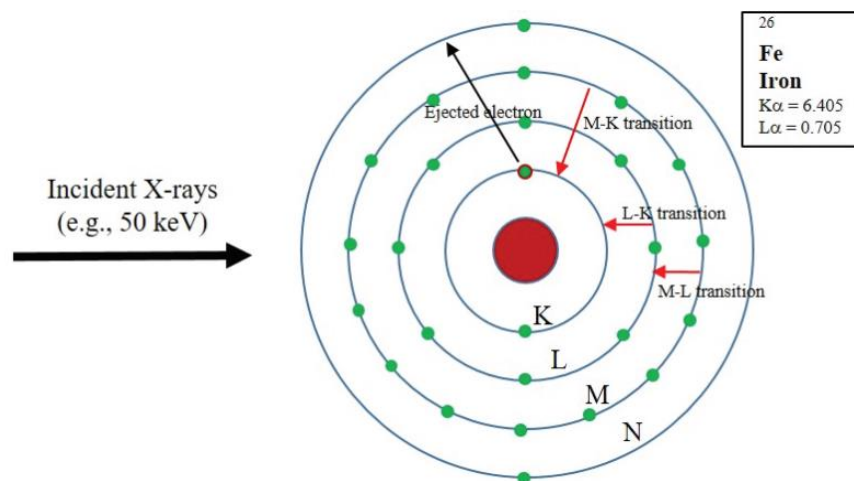
2.1 Princípios da análise por fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X (XRF) é uma técnica analítica para determinação da composição elementar de diferentes materiais (WEINDORF et al., 2014). Os elementos possuem uma energia específica, chamada fluorescência, que está associada com a sua configuração eletrônica. Com o avanço nos instrumentos analíticos, já é possível a portabilidade do aparelho (pXRF), que pode ser levado a campo, proporcionando rápidas determinações de magnésio (Mg), de número atômico 12, ao urânio (U), de número atômico 92. Essa determinação pode ser realizada de forma qualitativa e quantitativa em solos, rochas,

minerais e outros materiais de interesse para mineração, para a indústria, para a agricultura e para o ambiente (WEINDORF et al., 2014; RIBEIRO et al., 2017).

A técnica consiste na exposição da amostra a raios-X, que excitam os átomos resultando no deslocamento de elétrons de uma camada mais interna para uma camada mais externa (Figura 1). Em seguida, os elétrons das camadas mais externas são movidos para o espaço deixado pelos elétrons deslocados, emitindo uma energia em forma de fluorescência (WEINDORF et al., 2014). A energia emitida é específica para cada elemento permitindo identifica-lo, enquanto sua intensidade é proporcional à concentração do elemento na amostra mediante uma prévia calibração (GAZLEY; FISHER, 2014).

Figura 1 - Distribuição eletrônica de Fe e esquema mostrando a excitação de elétrons quando submetidos a raios-X de alta energia.



Fonte: Ribeiro et al. (2017).

2.2 Aplicações e limitações dos pXRF's para fins agrônômicos e ambientais

A espectrometria XRF tem sido utilizada no laboratório por muitos anos. Os vários tipos de analisadores de fluorescência de raios-X disponíveis no mercado hoje são classificados em XRF dispersiva por comprimento de onda (WDXRF) e XRF por energia dispersiva (EDXRF).

Até 1970, as análises XRF foram realizadas usando equipamentos WDXRF, de bancada. O WDXRF possui as vantagens de ter maior resolução do espectro, menos ruídos na determinação dos picos dos elementos e quantificação de elementos com número atômico menor que 13. O EDXRF possui menor eficiência de detecção, pois suas fontes de raios-X são

de menor energia, não sendo capaz de excitar alguns elétrons que estão fortemente aderidos na camadas. Contudo, o sistema EDXRF tem a vantagem de permitir a construção de equipamentos menores, pois usa tubos de raios-X de menor potência ou fontes radioativas de excitação, não sendo recomendado para detecção de elementos leves (n° atômico < 13) (KALNICKY; SINGHVI, 2001; KAWAHARA; SHOJI, 2006; WEINDORF et al., 2014; RIBEIRO et al., 2017).

O XRF tornou-se uma técnica analítica comum e rápida para investigação no local de contaminantes ambientais. As aplicações incluem a análise “in situ” de metais em solos, sedimentos, partículas. Trata-se de técnica analítica não-destrutiva que permite análises qualitativas e quantitativas de uma amostra (KALNICKY; SINGHVI, 2001).

O XRF portátil tem sido amplamente utilizado para estimar o grau de contaminação do solo com metais pesados e para medir a concentração de elementos que são importantes para sua fertilidade (BERNICKA et al., 1995; KILBRIDE et al., 2006; JANG, 2010; DURANCE et al., 2014; HU et al., 2017; BRENT et al., 2017). A utilização do pXRF também tem sido útil para estimar e prever a composição elementar e propriedades físicas para realizar a morfometria digital do solo (HARTEMINK; MINASNY, 2014; SILVA et al., 2017), oferecendo a oportunidade para os cientistas do solo investigar processos de pedogênese no campo, que por sua vez complementar as descrições dos solos no campo (LACERDA et al., 2002; STOCKMANN et al., 2016; RIBEIRO et al., 2017).

Para avaliar a aplicabilidade da pXRF para análise de metais, Hu et al. (2014) determinaram as concentrações totais de As, Pb, Cu e Zn em 47 solos agrícolas in situ, com preparo da amostra e posterior análise convencional com digestão das amostras por HNO_3 , HClO_4 e HF. Os resultados mostraram que o uso do pXRF in situ produziu resultados inferiores a quantificação no ICP-MS, especialmente para baixos teores de metais em solos agrícolas (valores de R^2 de As, Pb, Cu e Zn foram 0,276, 0,658, 0,339 e 0,522, respectivamente). Um alto grau de linearidade foi obtida entre o pXRF ex situ e a análise laboratorial, sugerindo que o pXRF pode ser utilizado na detecção ou triagem rápida de solos agrícolas, mas esse resultado se torna melhor quando acompanhado da preparação das amostras (HU et al., 2014)

Simabuco e Nascimento Filho (1994) utilizaram a fluorescência de raios-X para observar o acréscimo dos elementos nos solos, com aplicação de $400 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de vinhaça. Foi observado um acréscimo significativo dos teores de Cu, Zn, Rb e Sr no solo, enquanto as concentrações de Al, Si, Ti, Mn, Fe e Zr não mostraram variação nos perfis, devido à alta

concentração inicial nos solos acompanhada de baixa concentração na vinhaça (SIMABUCO; NASCIMENTO FILHO, 1994).

Em estudos realizados por O'Rourke et al. (2016) foi avaliada a acurácia do XRF comparando seus resultados de quantificação de vários elementos em solos agrícolas com aqueles obtidos pela análise de referência, na qual utilizou para abertura da amostra água régia, sendo os elementos quantificados por espectrometria de emissão óptica de plasma (ICP). Os autores observaram que os dados obtidos pelo XRF produziram teores mais precisos de Mn e Zn presentes em maiores concentrações no solo. A técnica de XRF apresenta-se como mais precisa para a determinação de elementos presentes em altas concentrações, tornando-o inadequado para determinação de vários elementos em baixas concentrações em solos agrícolas como P, Mg, Co e Mo (O'ROUKE et al., 2016).

A análise elementar de vegetais é fundamental para estudos de plantas e neste contexto, os equipamentos portáteis de XRF apresentam novas oportunidades para análises de plantas de forma rápida, com baixo custo e indestrutível (McGLADDERY et. al, 2018). Towett et al. (2015) observaram que os dados obtidos através de pXRF não se desviaram mais de 2 mg kg⁻¹ para Fe ou Zn em grãos de arroz e milho, quando comparado com a técnica de dissolução ácida total e determinação no ICP-OES, e ainda obtiveram um R² > 0,90 para Mg, P, S, K Ca e Mn. McLaren et al. (2012) avaliando milho, algodão, soja, e amostras de trigo via pXRF, compararam com o padrão de análises laboratoriais, e encontraram alta correlação entre duas técnicas.

2.3 Fatores que influenciam a análise por pXRF

Os tipos de preparo da amostra para determinação pelo pXRF, como secagem, peneiramento e moagem, possuem algumas recomendações mas nenhuma descrita de maneira esclarecedora para amostras de solos. Os principais fatores que afetam a análise com o equipamento portátil estão descritas a seguir.

2.3.1 Umidade da amostra

A umidade da amostra é um dos principais fatores de interferência da técnica de raios-X. A incidência de raios-X sob uma amostra com conteúdo de água, sofre um efeito de

espalhamento e diluição, em quem os elementos presentes na amostra são subestimados. Assim, recomenda-se que amostragens em campo sejam realizadas com bastante cuidado, reportando a umidade em que estava o solo no momento da leitura. (PARSONS et al., 2013).

Bastos et al. (2012) desenvolveram um procedimento para corrigir a interferência de umidade nas medidas de XRF feitas em solos usando equipamentos portáteis. Esses autores verificaram a possibilidade de usar um parâmetro independente diferente da radiação de origem dispersa pela amostra, como a radiação de fundo para baixas energias.

Analisando a influência da umidade do solo na determinação de óxidos pelo pXRF em solos brasileiros, Ribeiro et al. (2018) relata que os teores de SiO_2 e Al_2O_3 em amostras indeformadas reduziram significativamente com o aumento da umidade do solo. O teor de TiO_2 foi o menos afetado pela umidade, e a determinação Fe_2O_3 não sofreu influência significativa. Berger et al. (2009) e Stockmann et al. (2016) também observaram que a determinação de Fe não é afetada pela umidade e propõem o uso de fatores de correção linear para corrigir a interferência da umidade na análise. De forma semelhante, Ribeiro et al. (2018) também calcularam um fator de correção para solos tropicais na determinação de óxidos que tiveram efeito significativo da umidade, contribuindo para precisas medições em campo.

Berger et al. (2009) observaram que a relação entre a umidade do solo e a intensidade de raios-X foi encontrada em maior proporção para os elementos Ca e Al, enquanto as concentrações de elementos mais pesados, como o Fe, foram diluídas em menor grau quando a água foi adicionada à amostra de solo.

Trabalhos realizados por Laiho e Perämäki (2005) avaliando múltiplos elementos pelo pXRF de amostras com até 40% de umidade, observando que não há alterações significativas na determinação por pela técnica de fluorescência quando a umidade do solo está entre 5 e 15%, assim como constatados por Piorek (1997) e Peinado et al. (2010).

Outros trabalhos com o pXRF afirmam que o teor de umidade da amostra influencia apenas a determinação de metais com número atômico (Z) < 26 (GE et al., 2005; WEINDORF et al., 2014). Porém, estudos realizados por Hürkamp et al. (2009), Shuttleworth et al. (2014) e Hangen e Vieten (2016), observaram que a umidade contribuiu para subestimar também a concentração de Zr ($Z = 40$) e Pb ($Z = 82$).

2.3.2 Granulometria da amostra

Para qualquer tipo de análise geoquímica, a heterogeneidade da amostra precisa ser contemplada, não sendo diferente para análises de fluorescência de raios-X (GAZLEY; FISHER, 2014). Pulverizar uma amostra aumenta a sua homogeneidade, e conseqüente maior precisão da técnica.

Simandl et al. (2013) explicaram que a precisão das análises com pXRF diminui nas superfícies das rochas devido a texturas grosseiras e irregularidades da superfície. Para amostras não processadas e não consolidadas, como solos ou sedimentos, a precisão das análises com pXRF também diminui se as amostras não forem primeiro secas, moídas e homogeneizadas (WEINDORF et al., 2014).

Para a determinação de óxidos de Fe pelo pXRF, Silva et al. (2018) observaram que não há diferença significativa se as amostras de solo estiverem processadas ou não. O estudo avaliou os seguintes modos de preparo e leitura das amostras: amostra seca ao ar e passada através de uma peneira de 2 mm de diâmetro de malha, amostra seca ao ar e moída, amostra seca ao ar, moída e passada através de uma peneira de 150 µm de diâmetro de malha, solo analisado diretamente no perfil e amostra do campo lida após chegar ao laboratório. As leituras feitas diretamente no perfil do solo obtiveram menores valores de R^2 para os óxidos de Fe e Ti, em que os autores atribuíram esse fato a influência da umidade ou estrutura do solo, precisando ser melhor investigado já que as amostras lidas após chegar no laboratório obtiveram resultados satisfatório e estavam com o mesmo teor de umidade.

Deve notar-se que a pulverização em moinhos de aço e de carboneto de tungstênio pode introduzir contaminação do material do moinho (HICKSON; JURAS, 1986). Laiho e Perämäki (2005) recomendam que para determinação em laboratório no pXRF, as amostras sejam ser secas ao ar e passadas na peneira de 2 mm.

2.3.3 Uso de polietileno no acondicionamento das amostras

Quando a análise de pXRF é realizada utilizando o porta amostras, a espessura de amostra no recipiente deve ser suficiente para garantir que os raios-X emitidos pelo equipamento não ultrapassem a amostra, pois poderá subestimar a concentração dos elementos (PARSONS et al., 2013).

A profundidade que os raios-X do equipamento de XRF penetram na amostra varia de acordo ao peso atômico do elemento presente (GAZLEY; FISHER, 2014). Parsons et al. (2013) analisaram essa influência variando o volume de amostra no recipiente para análise no pXRF, e observaram que a medida que a espessura diminuiu as concentrações também diminuíram, com elementos mais pesados menos afetados.

Gazley e Fisher (2014) analisaram diferentes materiais que podem acondicionar amostras nas análises de XRF, e observaram que o papel e plástico podem conter elementos como Ca, Cu, Zn, As e Zr, interferindo na análise. O operador do equipamento de XRF deve utilizar padrões certificados durante as análises, observando se existe ou não interferência. A recomendação técnica do uso de um porta-amostra é utilizá-lo com plástico Mylar® de polipropileno, que possui certificação da ausência de elementos presentes no plástico na determinação elementar (KALNICKY; SINGHVI, 2001). No entanto, esse plástico certificado é de alto custo de aquisição.

Sacos de polietileno são uma alternativa mais barata e acessível para análise no pXRF, contudo é preciso certificar a ausência de elementos nesse material que possa causar interferência nas análises. Elementos mais leves, como K e Ca, que emitem uma fluorescência de baixa intensidade, são mais susceptíveis a serem superestimados por análise de XRF, influenciado pelo acondicionamento inadequado das amostras (PARSONS e al., 2013). Gazley e Fisher (2014) afirmaram que a interferência do plástico é insignificante e nenhum elemento foi adicionado pela sua presença, conforme verificado por uma amostra branco.

2.4.5 Tempo de exposição da amostra

Os equipamentos de fluorescência de raios-X possuem uma configuração que pode-se variar com o tempo de varredura na amostra a ser analisada. O tempo de exposição da amostra aos feixes de raios-X pode influenciar na quantificação do teores elementares, obtendo um resultado com mais acurácia após tempo de contagem superiores a 60 segundos (KILBRIDE et al., 2006; GAZLEY; FISHER, 2014). Porém existem elementos que são bem determinados em pouco tempo de exposição da amostra aos feixes de raios-X.

Gutiérrez-Ginés et al. (2013) observaram que em amostras com teores elementares próximo ao limite de detecção do aparelho, o aumento do tempo de leitura pelo pXRF foi essencial para a detecção de elementos com baixa concentração. Os autores recomendam que

para determinação de metais em amostras com baixos teores, deve-se realizar leituras no tempo de 120 a 240 s.

Elementos com maior concentração nas amostras, apresentam maior precisão na quantificação elementar, pois não apresenta interferência de outros elementos na sua determinação. Torna-se essencial conhecer qual é o tempo ideal de varredura para elementos de interesse agrônômico e ambiental, visando uma maior eficiência e uso da técnica em campo.

2.4.6 Limite de detecção e calibração do equipamento

Equipamentos de XRF são capazes de analisar uma gama de elementos, geralmente situados entre o magnésio (Mg) e o urânio (U) na tabela periódica. Porém os elementos que um determinado tipo de instrumento XRF pode medir podem variar entre os fabricantes. Muitos instrumentos são apenas calibrados para análise entre 20 a 25 elementos e alguns instrumentos não são projetados para detectar elementos como Mg e S (MARLBOROUGH DISTRICT COUNCIL, 2013).

O limite de detecção (LD) é o nível de concentração mais baixo que pode ser determinado como sendo estatisticamente significativo a partir de um espaço em branco analítico. Em aplicações de laboratório XRF, o LD é definido como a concentração ou quantidade do analito que fornece um sinal medido (intensidade de pico líquida dos raios-X característicos) igual a três vezes o desvio padrão de fundo na região de energia da característica linha de raios-X (HALL, et al., 2015).

O limite de detecção para XRF varia entre 5 a 100 mg kg⁻¹. No entanto, o limite de detecção de um elemento depende do elemento a ser analisado, da fonte de raios-X e do detector usado pelo instrumento. Para Sb, Cd, Co, Mo e V, o XRF pode não ser suficientemente sensível, estando abaixo dos limites de detecção por apresentarem baixas concentrações em solos (KALNICKY; SINGHVI, 2001).

Para o As, o limite de detecção varia entre 5 a 15 mg kg⁻¹ para a maioria dos instrumentos, sendo influenciado pelo teor de umidade do solo e também pela presença de Pb. Em amostras com concentrações de Pb superiores a 200 mg kg⁻¹, o limite de detecção de As pode exceder 20 mg kg⁻¹ e, para amostras com concentrações de Pb superiores a 1000 mg kg⁻¹, o limite de detecção de As pode ser superior a 45 mg kg⁻¹. É necessário ter conhecimento

do limite de detecção e quais são os elementos sub ou superestimados pela presença de um determinado elemento (MARLBOROUGH DISTRICT COUNCIL, 2013).

McComb et al. (2015) calcularam os limites de detecção determinados com uma amostra representativa e observaram que, em geral, foram maiores do que os valores com uma amostra em branco (areia de quartzo). Kalnicky e Singhvi (2001) encontraram a diminuição nos limites de detecção com o aumento dos tempos de medição com amostras representativas. Kilbride et al. (2006) relataram que o desempenho do XRF melhorou com o aumento do tempo de análise para Cu, Mn e Pb, mas não para Fe, Zn, Cd, Ni e As.

REFERÊNCIAS

- BASTOS, R. O.; MELQUIADES, F. L.; BIASI, E. V. Correction for the effect of soil moisture on in situ XRF analysis using low-energy background. **X-Ray Spectrometry**, v. 41, p. 304-307, 2012.
- BERNICKA, M. B. et al. Results of field-portable X-ray fluorescence analysis of metal contaminants in soil and sediment. **J. Hazard. Mater**, v. 43, p. 101-110, 1995.
- BERGER, M.; ZOU, L.; SCHLEICHER, R. Analysis of sulfur in the Copper Basin and Muddy River sites using portable XRF instrumentation. **International Journal of Soil, Sediment and Water**, v. 13, p. 1-16, 2009.
- BRENT, R. N. et al. Validation of handheld X-ray fluorescence for in situ measurement of mercury in soils. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 768-776, 2017.
- DURANCE, P.; JOWITT, S. M.; BUSH, K. An assessment of portable X-ray fluorescence spectroscopy in mineral exploration, Kurnalpi Terrane, Eastern Goldfields Superterrane, Western Australia. **Applied Earth Science**, v. 123, p. 150-163, 2014.
- GAZLEY, M. F.; FISHER, L. A. A review of the reliability and validity of portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) data. In: EDWARDS, A. C. **Mineral Resource and Ore Reserve Estimation – The AusIMM Guide to Good Practice**. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy: Melbourne, 2014. cap. 2, p. 69-82.
- GUTIÉRREZ-GUINÉS, M. J.; PASTOR, J.; HERNÁNDEZ, A. J. Assessment of field portable X-ray fluorescence spectrometry for the in situ determination of heavy metals in soils and plants. **Environmental Science Processes & Impacts**, v. 15, p. 1545-1552, 2013.
- HALL, G. E. M.; McCLANAGHAN, M. B.; PAGÉ, L. Application of portable XRF to the direct analysis of till samples from various deposit types in Canada. **Natural Resources Canada**, v. 16, p. 62-84, 2015.
- HANGEN, E.; VIETEN, F. Influence of soil pore length upon portable X-ray fluorescence spectrometer measurements of elements in soils. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 227, p. 1-7, 2016.
- HARTEMINK, A. E.; MINASNY, B. Towards digital soil morphometrics. **Geoderma**, v. 230-231, p. 305-317, 2014
- HICKSON, C. J.; JURAS, S. J. Sample contamination by grinding. **Canadian Mineralogist**, v. 24, p. 585-589, 1986.
- HU, W. et al. Metals analysis of agricultural soils via portable x-ray fluorescence spectrometry. **Bulletin Environmental Contamination Toxicology**, v. 92, p. 420-426, 2014.
- HU, B. et al. Application of portable XRF and VNIR sensors for rapid assessment of soil heavy metal pollution. **PloS One**, v. 12, p. 1-13, 2017.

- HÜRKAMP, K.; RAAB, T.; VÖLKEL, J. Two and three-dimensional quantification of lead contamination in alluvial soils of a historic mining area using field portable X-ray fluorescence (FPXRF) analysis. **Geomorphology**, v. 110, p. 28-36, 2009.
- JANG, M. Application of portable X-ray fluorescence (pXRF) for heavy metal analysis of soils in crop fields near abandoned mine sites. **Environ Geochem Health**, v. 32, p. 207-216, 2010.
- KALNICKY, D.; SINGHVI, R. Field portable XRF analysis of environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 83, p. 93-122, 2001.
- KAWAHARA, N.; SJOJI, T. Wavelength dispersive XRF and a comparison with EDS. In: BECKHOFF B. et al. (Eds.). **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. cap. 4, p. 284-308.
- KILBRIDE, C.; POOLE J.; HUTCHINGS, T. R. A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction / ICP e OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. **Environmental Pollution**, v. 143, p. 16-23, 2006.
- LACERDA, M. P. C.; ANDRADE, H.; QUÉMÉNEUR, J. J. G. Pedogeoquímica em perfis de alteração na região de Lavras (MG). II – Elementos menores e elementos terras-raras. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 87-102, 2002.
- LAIHO, J. V. P.; PERÄMÄKI, P. Evaluation of portable X-ray fluorescence (PXRF) sample preparation methods. **Special Paper of the Geological Survey of Finland**, v. 38, p. 73-82, 2005.
- McCOMB, J. Q. et al. Rapid screening of heavy metals and trace elements in environmental samples using portable X-ray fluorescence spectrometer, a comparative study. **Water Air Soil Pollut**, v. 225, p. 225-2169, 2014.
- McLAREN, T. I.; GUPPY, C. N.; TIGHE, M. K. A rapid and nondestructive plant nutrient analysis using portable X-ray fluorescence. **Soil Science Society of America Journal**, v. 76, p. 1446-1453, 2012.
- O'ROUKE, S. M. et al. An assessment of model averaging to improve predictive power of portable vis-NIR and XRF for the determination of agronomic soil properties. **Geoderma**, v. 279, p. 31-44, 2016.
- PARSONS, C. et al. Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: considerations for sample preparation and measurement conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 1213-1222, 2013.
- PIOREK, S. On-site, in-situ characterization of contaminated soil and liquid hazardous waste with field portable X-ray analyzer- a cost effective approach. In: GOTTLIEB J.; HÖTZL H.; HUCK K.; NIESSNER R. (Eds.). **Field Screening Europe**. Kluwer Academic Publishers, 1997. p. 329-333.

- PEINADO, F. M. et al. A rapid field procedure for screening trace elements in polluted soil using portable X-ray fluorescence (PXRF). **Geoderma**, v. 159, p. 76-82, 2010.
- RIBEIRO, B. T. et al. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, 245-254, 2017.
- RIBEIRO, B. T. et al. The influence of soil moisture on oxide determination in tropical soils via portable X-ray fluorescence. **Soil Science Society of America Journal**, v. 82, p. 632-644, 2018.
- SILVA, S. H. G. et al. Multiple linear regression and random forest to predict and map soil properties using data from portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, p. 648-664, 2017.
- SILVA, S. H. G. et al. Tropical soils characterization at low cost and time using portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF): Effects of different sample preparation methods. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 42, p. 80-92, 2018.
- SIMANDL, G. J. et al. An assessment of a handheld X-ray fluorescence instrument for use in exploration and development with an emphasis on REEs and related specialty metals. **Mineralium Deposita**, v. 49, p. 999-1012, 2013.
- SHUTTLEWORTH, E. L. et al. Assessment of lead contamination in peatlands using field portable XRF. **Water Air and Soil Pollution**, v. 225, p. 1-13, 2014.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Study on vinasse dynamics in soil using energy dispersive X-ray fluorescence with radioisotopic excitation. **Scientia Agricola**, v. 51, p. 207-215, 1994.
- STOCKMANN, U. et al. The effect of soil moisture and texture of Fe concentration using portable X-ray fluorescence spectrometers. In: HARTEMINK, A. E.; MINASNY, B. (Eds.). **Digital Soil Morphometrics**. Springer International Publishing, 2016. cap. 5, p. 63-71.
- TOWETT, E. K.; SHEPHRED, K. D.; DRAKE, B. L. Plant elemental composition and portable X-ray fluorescence (pXRF) spectroscopy: Quantification under different analytical parameters. **X-Ray Spectrometry**, v. 45, p. 117-124, 2015.
- VETTORI, L. Métodos de análises de solo. **Ministério da Agricultura**, Rio de Janeiro, n. 7, p. 24, 1969.
- WEINDORF, D. C.; BAKR, N.; ZHU, Y. Advances in portable X-ray fluorescence (pXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. **Advances in Agronomy**, v. 128, p. 1-45, 2014.

SEGUNDA PARTE - ARTIGO

Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer

(Publicado na revista Soil Research) *

M.L.T. Santana^A, B.T. Ribeiro^{A,B}, S.H.G. Silva^A, G.C. Poggere^A, L.R.G. Guilherme^A and N.

Curi^A

^ADepartment of Soil Science, Federal University of Lavras, Lavras, 37200-000, Minas Gerais State, Brazil.

^BCorresponding author. Email: brunoribeiro@dcs.ufla.br

Abstract. Soil chemical characterisation has been accurately performed worldwide using portable X-ray fluorescence (pXRF), contributing to fast, low-cost and environmentally-friendly analyses. However, many factors can influence the pXRF performance. Thus, this work was carried out to assess the oxides (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ and P₂O₅) in tropical soils via pXRF, evaluating the effect of soil packing prior to analysis and soil matrix. The packing of soil samples was performed using X-ray thin-film and common and low-cost plastic bags. Different soil matrices were obtained by grouping of samples according to Munsell color system. The obtained results were compared with a conventional method employed for the determination of soil oxides. In addition, the pXRF measurements made on either sieved soil samples or directly on soil profile were compared. The P₂O₅ content was below the detection limit of pXRF (0.05 g kg⁻¹). The Fe₂O₃ and TiO₂ contents of several tropical soils were accurately determined via pXRF using air-dried and sieved samples. This result was not observed for SiO₂ and Al₂O₃. For Fe₂O₃, a good correlation ($R^2 = 0.91$) was obtained between pXRF measurements made on sieved soil samples and directly on soil profile. The packing of soil samples using plastic bags did not negatively influence the pXRF performance.

Additional keywords: proximal sensors, soil oxides, spectroscopy-based method

*Elaborado de acordo com as normas do periódico. Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo.

SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURTI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, Soil Research, v.56, n.6, p.648-655. 2018.

Full text available at: <https://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>

<https://doi.org/10.1071/SR18099>

Introduction

The determination of oxides is required by some systems of soil classification and for several soil-related studies. Based on the content of these oxides, weathering indexes can be calculated, such as $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ruxton index) and $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ (Stockmann *et al.* 2016a). The soil chemical characterization was traditionally recognised to be time consuming and to generate chemical residues. Nowadays, spectroscopy-based methods have been successfully used worldwide for the determination of soil elemental composition (Weindorf *et al.* 2014). Most recently, the X-ray fluorescence analysis of soils was greatly improved by advent of portable equipment (pXRF) having several pedological, agronomic and environmental applications (Gazley and Fisher 2014; Weindorf *et al.* 2014; Ribeiro *et al.* 2017). The pXRF allows for the determination of total elemental composition (e.g. from Mg to U in the periodic table) rapidly, insitu or ex-situ, and without using chemical reagents, contributing to improving soil analyses and replacing environmentally unfriendly methods (Weindorf *et al.* 2014; Ribeiro *et al.* 2017). The pXRF results have been well correlated with those obtained by conventional methods. Based on pXRF spectral data and multivariate analysis, soil pH, cation exchange capacity, texture and other properties have been satisfactory estimated (Zhu *et al.* 2011; Sharma *et al.* 2014; Sharma *et al.* 2015; Weindorf *et al.* 2014). Many factors can influence the pXRF performance, such as soil moisture (Stockmann *et al.* 2016a; Ribeiro *et al.* 2018), soil particle size (Maruyama *et al.* 2008), spectral interference (Kalnicky and Singhvi 2001), packing condition of soil samples (Gazley and Fisher 2014), and scanned area and penetration depth of X-rays (Kalnicky and Singhvi

Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, Soil Research, v.56, n.6, p.648-655. 2018.
Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>
<https://doi.org/10.1071/SR18099>

2001). We conducted this work focusing on two factors: (i) soil packing prior to analysis and (ii) the soil matrix. Soil packing may be considered relevant if the high-cost X-ray thin-plastic film could be replaced by common, low-cost plastic bags. For optimum pXRF performance X-ray thin-film is preferred; however, this is not always possible (Gazley and Fisher 2014). The thickness of plastic cannot influence the penetration of X-rays into the soil sample. Moreover, it can contain elements such as Ca, Cu, Zn, As and Zr (Gazley and Fisher 2014). The soil matrix has been hypothesised as a factor related to spectral interference on pXRF results since some elements have similar fluorescence peaks (Kalnicky and Singhvi 2001). Different soil matrices can be differentiated and grouped based on soil colour, which reflects the organic and mineral composition (Curi and Franzmeier 1984).

Material and Methods

Soil oxides determination under laboratory conditions

We used 153 soil samples received by the Laboratory of Pedology and Environmental Geochemistry (Soil Science Department, Federal University of Lavras), Brazil (www.ufla.br/en/) during 2015 and 2016. The soil samples were air-dried and passed through a 2-mm sieve. Using the Munsell Soil Colour Charts, the soil samples were separated according to their dry hues as follows: 10R, 2.5YR, 5YR, 7.5YR and 10YR.

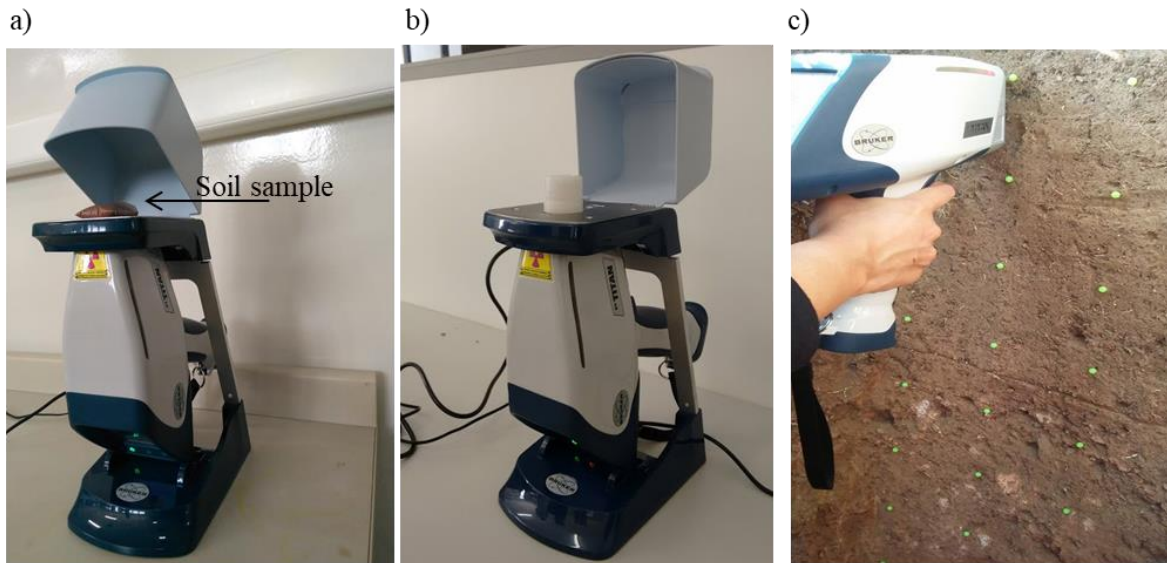


Fig 1. Details of experimental apparatus for pXRF screening. (a) Air-dried and sieved soil sample (< 2 mm) packed into common and low cost plastic bag. (b) Soil sample packed into cup sampler for pXRF analysis using X-ray thin-film. (c) Screening directly on the soil profile.

Table 1. Descriptive statistics for oxide contents (g kg^{-1}) obtained by the sulfuric acid digestion method (SADM) and the portable X-ray fluorescence (pXRF) method
s.d., standard deviation; LOD, limit of detection

Oxide	Method	Min.	Max.	Average	SD ^A
-----g kg ⁻¹ -----					
SiO ₂	SADM	3.70	357.10	154.05	81.03
	pXRF - plastic bag	34.77	640.10	267.53	123.60
	pXRF – X-ray thin-film	23.41	551.77	247.95	112.09
Al ₂ O ₃	SADM	12.80	438.40	212.21	98.44
	pXRF - plastic bag	24.38	446.59	213.22	77.68
	pXRF – X-ray thin-film	25.98	352.02	198.19	64.85
Fe ₂ O ₃	SADM	19.40	783.90	154.14	168.57
	pXRF - plastic bag	19.78	742.97	173.20	164.03
	pXRF – X-ray thin-film	13.95	661.07	133.32	132.12
TiO ₂	SADM	0.76	131.18	24.71	22.40
	pXRF - plastic bag	10.43	147.70	28.70	22.35
	pXRF – X-ray thin-film	6.87	101.74	22.51	17.24
P ₂ O ₅	SADM	0.06	16.80	1.50	2.34
	pXRF - plastic bag	<LOD ^B	<LOD	<LOD	<LOD
	pXRF – X-ray thin-film	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

^ASD: standard deviation (n = 153); ^BLOD: detection limit

Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, Soil Research, v.56, n.6, p.648-655. 2018.

Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>

<https://doi.org/10.1071/SR18099>

The determination of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 and P_2O_5 was performed according to the sulfuric acid digestion method (SADM) adopted in Brazil and proposed by Vettori (1969), later compiled by the Brazilian Agricultural Research Corporation (EMBRAPA 1997, 2011, 2017). According to this method, the soil samples were digested with diluted sulfuric acid (50%) (soil : acid ratio 1 : 25) in a 500-mL Erlenmeyer flask on a heated plate boiling for 1 h. The obtained extractant was filtered using Whatman® Grade 40 Ashless filter paper. The residue on the filter paper was rinsed with 5% Na_2CO_3 solution and precipitated with H_2SO_4 and HNO_3 . The precipitated SiO_2 was determined by gravimetry. In the filtered solution, Al_2O_3 and Fe_2O_3 contents were determined by titration methods, whereas TiO_2 and P_2O_5 were obtained by colorimetric methods. Taking into account that this method dissolves only the oxides present in the soil clay fraction (Curi and Franzmeier 1987), the results should be considered indexes of soil total oxides.

Table 2. Significance (p value), R^2 and r values and equation of the regression describing the relationship between oxide content determined by the sulfuric acid digestion method (SADM) and the portable X-ray fluorescence (pXRF) method

Munsell color group	pXRF method	Equation	R^2	r	p value
SiO_2 (g kg ⁻¹)					
All soil samples	Plastic bag	pXRF = 222.18 + 0.29SADM	0.04	0.19	ns
	X-ray thin-film	pXRF = 209.59 + 0.25 SADM	0.03	0.18	ns
10R	Plastic bag	pXRF = 219.55 + 0.21 SADM	0.13	0.36	ns
	X-ray thin-film	pXRF = 138.30 + 0.47 SADM	0.33	0.58	ns
2.5YR	Plastic bag	pXRF = 130.78 + 0.34 SADM	0.11	0.33	ns
	X-ray thin-film	pXRF = 112.99 + 0.34 SADM	0.15	0.39	ns
5YR	Plastic bag	pXRF = 217.77 + 0.28 SADM	0.06	0.24	ns
	X-ray thin-film	pXRF = 229.28 + 0.13 SADM	0.01	0.12	ns
7.5YR	Plastic bag	pXRF = 144.83 + 0.79 SADM	0.22	0.47	ns
	X-ray thin-film	pXRF = 158.04 + 0.60 SADM	0.16	0.40	ns
10YR	Plastic bag	pXRF = 384.72 + 0.15 SADM	0.01	0.10	ns
	X-ray thin-film	pXRF = 370.93 + 0.21 SADM	0.02	0.16	ns
Al_2O_3 (g kg ⁻¹)					
All soil samples	Plastic bag	pXRF = 98.56 + 0.54 SADM	0.46	0.68	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 91.54 + 0.50 SADM	0.58	0.56	<0.01
10R	Plastic bag	pXRF = 3.26 + 1.07 SADM	0.96	0.98	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 5.50 + 0.93 SADM	0.96	0.98	<0.01
2.5YR	Plastic bag	pXRF = 127.39 + 0.31 SADM	0.24	0.49	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 96.18 + 0.38 SADM	0.40	0.63	<0.01
5YR	Plastic bag	pXRF = 136.00 + 0.44 SADM	0.36	0.60	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 147.01 + 0.34 SADM	0.46	0.67	<0.01
7.5YR	Plastic bag	pXRF = 91.76 + 0.61 SADM	0.53	0.73	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 87.82 + 0.56 SADM	0.72	0.85	<0.01
10YR	Plastic bag	pXRF = 88.02 + 0.65 SADM	0.59	0.77	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 89.86 + 0.54 SADM	0.71	0.84	<0.01
Fe_2O_3 (g kg ⁻¹)					
All soil samples	Plastic bag	pXRF = 26.01 + 0.95 SADM	0.96	0.98	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 14.54 + 0.77 SADM	0.97	0.98	<0.01
10R	Plastic bag	pXRF = 31.09 + 1.12 SADM	0.95	0.98	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 38.44 + 0.93 SADM	0.93	0.98	<0.01
2.5YR	Plastic bag	pXRF = 24.17 + 1.02 SADM	0.98	0.99	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 15.29 + 0.79 SADM	0.97	0.98	<0.01
5YR	Plastic bag	pXRF = 33.79 + 0.98 SADM	0.80	0.89	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 24.83 + 0.73 SADM	0.79	0.89	<0.01
7.5YR	Plastic bag	pXRF = 31.88 + 0.83 SADM	0.88	0.94	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 21.58 + 0.66 SADM	0.90	0.95	<0.01
10YR	Plastic bag	pXRF = 21.82 + 0.86 SADM	0.96	0.98	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 10.55 + 0.74 SADM	0.98	0.99	<0.01

Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, Soil Research, v.56, n.6, p.648-655. 2018.

Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>

<https://doi.org/10.1071/SR18099>

Table 2. (continued)

		TiO ₂ (g kg ⁻¹)			
All soil samples	Plastic bag	pXRF = 8.16 + 0.83 SADM	0.68	0.82	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 6.54 + 0.64 SADM	0.70	0.83	<0.01
10R	Plastic bag	pXRF = 50.63 + 1.61 SADM	0.87	0.93	ns
	X-ray thin-film	pXRF = 36.39 + 1.22 SADM	0.85	0.92	ns
2.5YR	Plastic bag	pXRF = 14.84 + 0.51 SADM	0.55	0.74	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 12.42 + 0.39 SADM	0.56	0.75	<0.01
5YR	Plastic bag	pXRF = 14.44 + 0.37 SADM	0.17	0.41	ns
	X-ray thin-film	pXRF = 10.44 + 0.34 SADM	0.23	0.48	ns
7.5YR	Plastic bag	pXRF = 7.81 + 0.99 SADM	0.78	0.89	<0.01
	X-ray thin-film	pXRF = 6.02 + 0.77 SADM	0.80	0.90	<0.01
10YR	Plastic bag	pXRF = 10.66 + 0.71 SADM	0.28	0.52	ns
	X-ray thin-film	pXRF = 8.66 + 0.52 SADM	0.24	0.49	ns

The oxide determination via pXRF was performed according to USEPA 6200 protocol (USEPA, 2007) with modifications as described below. The soil samples were packed into small polyethylene transparent plastic bags (4 cm width, 5 cm length and 0.01 mm thickness) (Fig. 1a) and into a pXRF cup sampler from Bruker® using polypropylene® X-ray thin-film (TF-240–255; 4 mm) (Fig. 1b). Scanning of samples packed into both types of plastic bags was performed in order to evaluate the effect of different plastic bags on the pXRF oxide results. The screening of soil samples was performed using a pXRF Bruker® S1 Titan LE model containing a Rh X-ray tube (4 W, 15–50 KeV and 5–100 mA) and a silicon drift detector with a resolution of <145 eV. The measurements were performed in general mode with a scan time of 60 s. For quality assurance and quality control, a check-sample from pXRF manufacturer and the standard reference material certified by the National Institute of Standards and Technology (Montana Soil 2710a) were used. Li₂CO₃ was used as the blank-sample. The detection limits reported by the manufacturer are: SiO₂ (0.5 g kg⁻¹), Al₂O₃ (1.2 g kg⁻¹), Fe₂O₃ (0.02 g kg⁻¹), P₂O₅ (0.17 g kg⁻¹) and TiO₂ (0.03 g kg⁻¹).

Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, Soil Research, v.56, n.6, p.648-655. 2018.
Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>
<https://doi.org/10.1071/SR18099>

Soil oxides determination in-field

Seven different soils were selected for pXRF screening directly on the soil profile (Fig. 1c) at two depths (0–20 and 80–100 cm). In each soil depth, the pXRF measurements were performed according to operational setup as described above. The screening time was 60 s. The soils were classified according to Soil Taxonomy (Soil Survey Staff 2014) and World Reference Base (WRB) for Soil Resources (IUSS Working Group WRB 2014) as (Soil Taxonomy/WRB): Typic Dystrudept/(Sideralic Dystric Cambisol (Loamic); Anionic Acrudox/(Ferritic Gibbsic Rhodic Geric Ferralsol (Dystric, Clayic); Inceptic Hapludult/(Xanthic Acrisol (Clayic, Differentic); Typic Hapludox/(Rhodic Ferralsol (Dystric, Clayic); Typic Endoaquent/(Dystric Tidalic Gleysol (Clayic, Inclinic, Uterquic); Rhodic Kandudult-1/(Rhodic Acrisol (Clayic, Cutanic); Rhodic Kandudult-2/(Acric Ferralic Dystric Nitisol (Densic). After in-field pXRF measurements on the soil profile, at the same point (see Fig. 1c), soil samples were collected for oxide determination by SADM as described above.

Data analysis

The results of oxide (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 and P_2O_5) determination by SADM and pXRF under laboratory conditions were submitted to regression analysis aiming to obtain linear equations ($\text{pXRF} = a + b \times \text{SADM}$) using the software Sigma Plot (version 11.0). The obtained equations were assessed based on the p value of regression, R^2 and r values. For each oxide and soil colour group, the X-ray thin-film and plastic bags were compared based on a paired t-test (significance level = 0.05). For validation of obtained equations, 25 additional contrasting soil samples from three states of Brazil (Minas Gerais, Santa Catarina and Rio de

Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, Soil Research, v.56, n.6, p.648-655. 2018.

Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>

<https://doi.org/10.1071/SR18099>

Janeiro) were used and the root mean square error (RMSE) was calculated. Linear regressions were also performed correlating the pXRF measurements made directly on soil profile and by using sieved soil samples.

Results and discussion

Table 1 shows the descriptive statistics (minimum and maximum values, average and standard deviation for 153 unknown soil samples used to obtain the linear regression between the SADM and pXRF method. Considering SADM as the standard and conventional method, the oxide contents ranged from 3.70 to 357.10 g kg⁻¹ for SiO₂, 12.80 to 438.40 g kg⁻¹ for Al₂O₃, 19.40 to 783.90 g kg⁻¹ for Fe₂O₃, and 0.76 to 131.18 g kg⁻¹ for TiO₂. The P₂O₅ contents obtained by SADM were not detected by the pXRF method using either plastic bags or X-ray thin-film.

Modeling equations

Table 2 shows the linear regressions equations between oxide concentrations (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ and TiO₂) obtained by pXRF and SADM for each soil color group using either common plastic bag or X-ray thin-film. The P₂O₅ content was below the detection limit of the pXRF (0.05 g kg⁻¹).

pXRF performance for SiO₂ and Al₂O₃ determination

For SiO₂ (Table 2), the linear equations between pXRF and SADM were not significant for all conditions and a very weak correlation was observed (low *R*² and *r* values).

Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, Soil Research, v.56, n.6, p.648-655. 2018.

Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>

<https://doi.org/10.1071/SR18099>

This could be because the SiO₂ contents obtained by pXRF reflect the composition of all the soil particle size fractions (clay, silt and sand) (Ribeiro *et al.* 2018), and SiO₂ obtained by SADM reflects only the composition of the clay fraction (Curi and Kämpf 2012). For Al₂O₃ (Table 2), although the linear equations were significant for all conditions, a poor correlation was observed (low R^2 and r values), except for the 10R colour group ($R^2 = 0.96$), 10YR X-ray thin-film colour group ($R^2 = 0.71$) and 7.5YR colour group ($R^2 = 0.72$). This probably occurred because redder soils are generally very clayey and present a high degree of weathering-leaching. Thus, their mineralogy is mostly composed of quartz (SiO₂) in the sand fraction, and kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄), gibbsite (Al(OH)₃) and Fe-oxides (Curi *et al.* 1990) in the clay fraction, i.e. most of the Al present in such soils is found in the clay particle size, which is, in turn, digested by SADM. It is worth mentioning that the silt fraction is very low in such soil systems. The results found for SiO₂ and Al₂O₃ contents are in agreement with those obtained by Silva *et al.* (2018). These authors evaluated the effect of different operational conditions of pXRF and sample preparation methods on oxide contents. They observed a poor correlation for SiO₂ (R^2 ranging from 0.08 to 0.12) and for Al₂O₃ (R^2 ranging from 0.05 to 0.34).

pXRF performance for Fe₂O₃ and TiO₂ determination

For Fe₂O₃ content (Table 2), a very strong correlation between pXRF and SADM was observed. For all conditions, the linear equations were significant and had high R^2 (from 0.80 to 0.99) and r values (from 0.89 to 0.99). Independently on pXRF operational set up, Silva *et al.* (2018) found $R^2 = 0.99$ for the correlation between pXRF results and SADM method. For

Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURTI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, Soil Research, v.56, n.6, p.648-655. 2018.

Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>

<https://doi.org/10.1071/SR18099>

Fe₂O₃ content, grouping the soil samples according to their color did not affect the correlation between pXRF and SADM. One possible explanation for such trends is that in tropical soils, Fe-oxides tend to residually concentrate in form of hematite and maghemite in red soils and in form of goethite in yellow soils, and all of these oxides are dissolved by SADM.

Regarding the TiO₂ content (Table 2), a significant correlation was not observed for the 10R, 5YR and 10YR colour groups. The general occurrence of residual concentration of the very resistant Ti-bearing minerals in Brazilian soils helps to explain such trend. However, for all soil samples, the R^2 values were 0.68 and 0.70 for plastic bags and X-ray thin-film respectively. For the 7.5YR colour group the R^2 increased to 0.80.

Validation of obtained linear equations

Considering all soil samples (Table 2), the obtained equations for Al₂O₃, Fe₂O₃ and TiO₂ contents were validated (Fig. 2). The lowest R^2 values and highest RMSE were obtained for Al₂O₃. For Fe₂O₃ and TiO₂ the R^2 ranged from 0.90 to 0.92, corroborating the results found by Silva *et al.* (2018). These results indicate that pXRF can be very useful for rapid, low-cost and environmentally friendly soil characterisation. For instance, in the Brazilian System of Soil Classification (EMBRAPA 2013), Fe₂O₃ contents from SADM is used to distinguish hypoferric (<80 g kg⁻¹), mesoferric (80 to 180 g kg⁻¹), ferric (180 to 360 g kg⁻¹) and perferric (≥ 360 g kg⁻¹) soils. With the equations presented in this work, the Fe₂O₃ can be accurately determined by pXRF analysis. In addition, the rapid determination of TiO₂ content would greatly contribute to parent material investigations and lithological discontinuities assessment (Stockmann *et al.* 2016a). The pXRF results representing the total elemental

Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, Soil Research, v.56, n.6, p.648-655. 2018.

Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>

<https://doi.org/10.1071/SR18099>

concentration in the soil and have been well correlated with other methods of soil chemical characterisation (Rouillon and Taylor 2016; Hu *et al.* 2017). Kilbride *et al.* (2006) found a good correlation between pXRF and the aqua regia digestion method followed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry for Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn.

Effect of plastic film during the pXRF screening

Based on the paired *t*-test, for all oxides an effect of soil packing prior to pXRF analysis was found by bags or X-ray thin-film (*p*-value <0.01). For Fe₂O₃ and TiO₂ contents (Fig. 2), using either plastic film or X-ray thin-film (*p* < 0.01). For Fe₂O₃ and TiO₂ contents (Fig. 2), using either plastic film or X-ray thin-film, *R*² values were equal and a lower RMSE was found for common plastic film. For Fe₂O₃, the plastic film regression line (Fe₂O₃ = 2.3 + 1.0Fe₂O_{3pXRF}) corresponded almost exactly to 1:1 line (Fig. 2). The presence of plastic films between the soil sample and X-ray source may cause a scattering of primary and secondary X-rays and the film also contains elements that could alter the results (Gazley and Fisher 2014). These authors conducted a systematic study evaluating the effect of paper bag, plastic bags and X-ray thin-film on pXRF results for fourteen elements (S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Rb, Sr and Zr). The lightest elements were more affected by the nature of the material between the sample and pXRF unit source of X-rays.

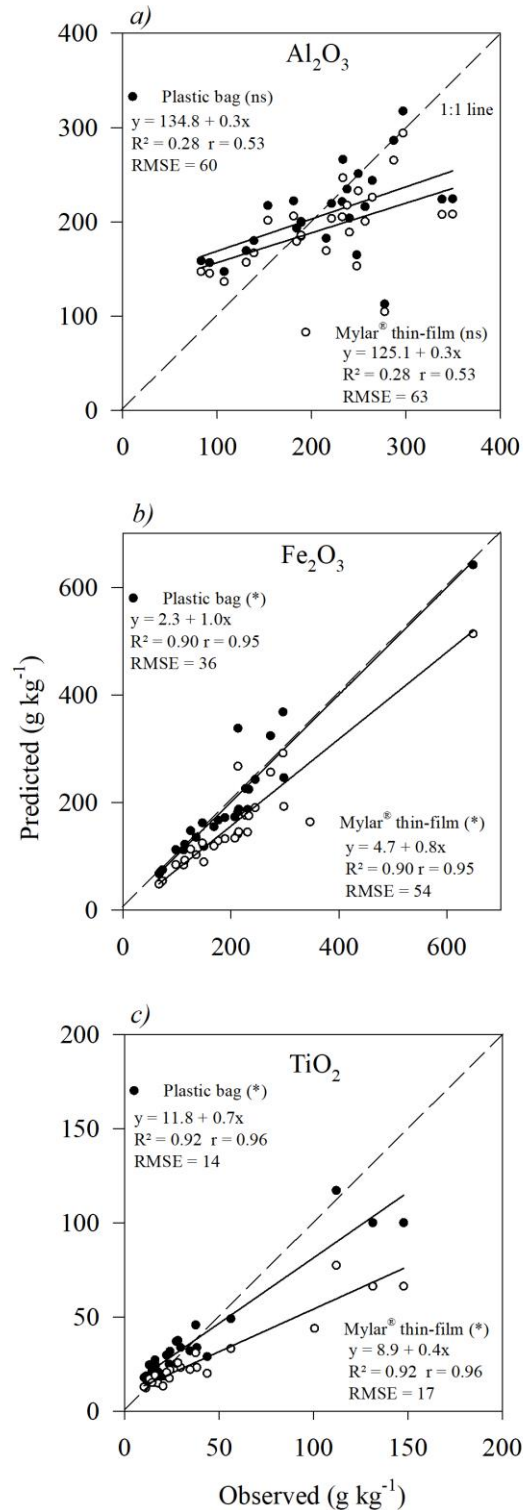


Fig. 2. Linear regression for Al_2O_3 (a), Fe_2O_3 (b) and TiO_2 (c) contents obtained by pXRF and SADM.

Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, Soil Research, v.56, n.6, p.648-655. 2018.

Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>

<https://doi.org/10.1071/SR18099>

In-field pXRF measurement performance for oxides determination

Fig. 3 shows the correlation between pXRF measurements made directly on surface and subsurface horizons of seven different soil profiles and SADM oxides contents. Again, a non-significant correlation was observed for SiO₂ and Al₂O₃ contents. The best correlation was observed for Fe₂O₃ ($R^2 = 0.92$) and a weak correlation was observed for TiO₂ ($R^2 = 0.37$). The oxides contents obtained by pXRF in the field were lower than those obtained by SADM method, mainly for SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂. Under field conditions, pXRF measurements can be influenced by soil moisture and structure. According to Ribeiro *et al.* (2018), the lightest oxides (Si and Al) are significantly influenced by soil moisture whilst the heaviest oxides (Fe and Ti) are much less or non-affected by soil moisture. The presence of water between the soil particles may cause a scattering of primary X-rays or absorbs the secondary X-rays underestimating the content of a given element. Stockmann *et al.* (2016b) used pXRF for in-field investigation of three soil profiles from Australia and found a significant difference between the pXRF measurements made in the field and made in air-dried and ground soil samples. They observed a linear relationship between air-dried and ground soil samples and field-moist measurements. Silva *et al.* (2018) also observed a difference between pXRF measurements made directly on soil profiles and in samples after ground and sieved.

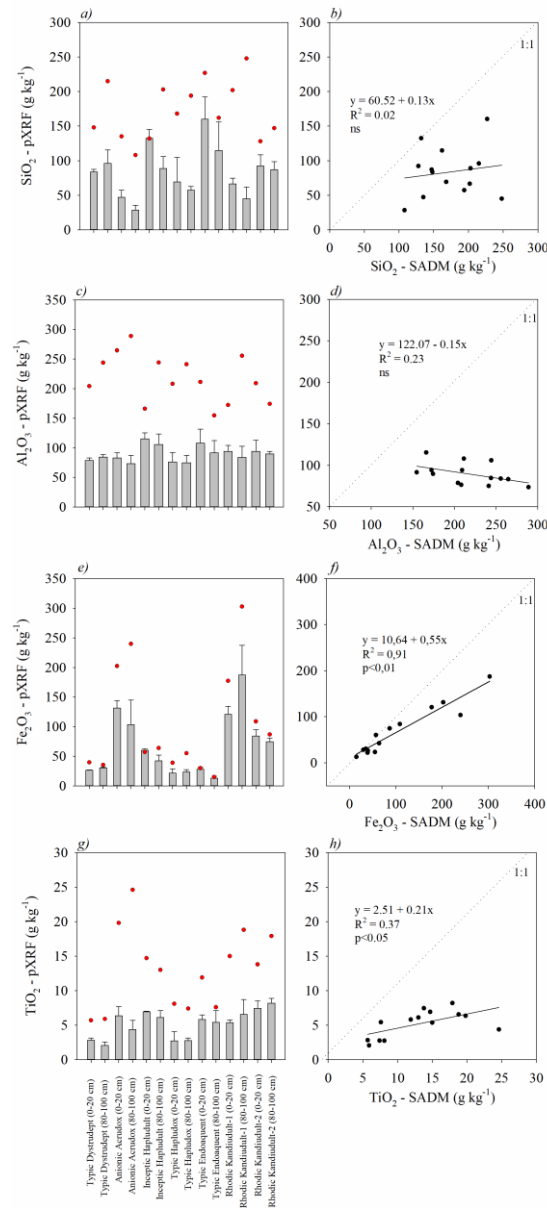


Fig. 3. Linear regression for the seven soil profiles between the contents of SiO_2 (a, b), Al_2O_3 (c, d), Fe_2O_3 (e, f) and TiO_2 (g, h) obtained by pXRF and SADM. Bars indicate the pXRF results obtained directly on the soil profile. Red circles indicate the oxides contents obtained by SADM method.

Este artigo foi publicado na revista *Soil Research* a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, *Soil Research*, v.56, n.6, p.648-655. 2018.
Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>
<https://doi.org/10.1071/SR18099>

Conclusions

The handheld X-ray fluorescence spectrometer assessed accurately the Fe₂O₃ content of several tropical soils in both laboratory and in-field conditions. Different soil matrices grouped according to Munsell color system did not influence the pXRF performance on oxides determination. The packing of soil samples using common and low cost plastic bag did not influence negatively the pXRF results.

References

- Curi N, Franzmeier DP (1984) Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. *Soil Science Society of America Journal* **48**, 341-346. doi: 10.2136/sssaj1984.03615995004800020024x
- Curi N, Franzmeier DP (1987) Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. *Soil Science Society of America Journal* **51**, 153-158. doi: 10.2136/sssaj1987.03615995005100010033x
- Curi N, Lima JM, Andrade H, Gualberto V (1990) Geomorfologia, física, química e mineralogia dos principais solos da região de Lavras (MG). *Ciência e Prática* **14**, 297-307.
- Curi N, Kämpf N (2012) Caracterização do solo. In 'Pedologia: Fundamentos'. (Eds JC Ker, N Curi, CE Schaefer, PV Torrado) pp. 147-170. (Viçosa: SBCS)
- Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURTI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, *Soil Research*, v.56, n.6, p.648-655. 2018.
Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>
<https://doi.org/10.1071/SR18099>

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) (1997) 'Manual de métodos de análise de solo' (EMPBRAPA – CNPS)

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) (2011) 'Manual de métodos de análise de solo'. 2nd edn. (EMPBRAPA – CNPS)

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) (2013) 'Sistema Brasileiro de Classificação de Solos'. (EMPBRAPA – SPI).

Gazley MF, Fisher LA (2014). A review of the reliability and validity of portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) data. In: 'Mineral resource and ore reserve estimation'. (Eds AC Edwards) pp. 69-82. (The AusIMM Guide to Good Practice)

Hu W, Huang B, Tian K, Holm PE, Zhang Y (2017) Heavy metals in intensive greenhouse vegetable production systems along Yellow Sea of China: Levels, transfer and health risk. *Chemosphere* **167**, 82-90. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.122

IUSS Working Group WRB. 2014. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.

Kalnicky D, Singhvi R (2001) Field portable analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* **83**, 93-122. doi: 10.1016/S0304-3894(00)00330-7

Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, *Soil Research*, v.56, n.6, p.648-655. 2018.
Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>
<https://doi.org/10.1071/SR18099>

Kilbride C, Poole J, Hutchings TR (2006) A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. *Environmental Pollution* **143**, 16-23. doi: 10.1016/j.envpol.2005.11.013

Maruyama Y, Ogawa K, Okada T, Kato M (2008) Laboratory experiments of particle size effect in X-ray fluorescence and implications to remote X-ray spectrometry of lunar regolith surface. *Earth Planet Space* **60**, 293-297.

Ribeiro BT, Silva SHG, Silva EH, Guilherme LRG (2017) Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. *Ciência e Agrotecnologia* **41**, 245-254. doi: 10.1590/1413-70542017413000117

Ribeiro BT, Weindorf DC, Silva BM, Tassinari D, Amarante LC, Curi N, Guilherme LRG (2018) The influence of soil moisture on oxide determination in tropical soils via portable X-ray fluorescence. *Soil Science Society of America Journal*. doi:10.2136/sssaj2017.11.0380

Rouillon M, Taylor MP (2016) Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research? *Environmental Pollution* **214**, 255-264. doi: 10.1016/j.envpol.2016.03.055

Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, *Soil Research*, v.56, n.6, p.648-655. 2018.
Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>
<https://doi.org/10.1071/SR18099>

Sharma A, Weindorf DC, Man T, Aldabaa AAA, Chakraborty S (2014) Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH). *Geoderma* **232-234**, 141-147. doi: 10.1016/j.geoderma.2014.05.005

Sharma A, Weindorf DC, Wang D, Chakraborty S (2015) Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC). *Geoderma* **239-240**, 130-134. doi: 10.1016/j.geoderma.2014.10.001

Silva SHG, Silva EA, Poggere GC, Guilherme LRG, Curi N (2018) Tropical soils characterization at low cost and time using portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF): Effects of different sample preparation methods. *Ciência e Agrotecnologia* **42(1)**, 80-92. doi: 10.1590/1413-70542018421009117

Soil Survey Staff (2014) 'Keys to soil taxonomy.' (USDA-NRCS)

Stockmann U, Jang HJ, Minasny B, McBratney AB (2016a) The effect of soil moisture and texture on Fe concentration using portable X-Ray fluorescence spectrometers. In: 'Digital Soil Morphometrics'. (Eds AE Hartemink, B Minasny) pp. 63-71. (Springer International Publishing)

Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, *Soil Research*, v.56, n.6, p.648-655. 2018.
Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099>
<https://doi.org/10.1071/SR18099>

Stockmann U, Cattle SR, Minasny B, McBratney AB (2016b) Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis. *Catena* **139**, 220-231. doi: 10.1016/j.catena.2016.01.007

US EPA. 2007. Method 6200: Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. US EPA. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6200.pdf> (accessed 8 June. 2018)

Vettori L (1969) Métodos de análises de solo. Ministério da Agricultura No. 7, Rio de Janeiro.

Weindorf DC, Bakr N, Zhu Y (2014) Advances in portable X-ray fluorescence (pXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. *Advances in Agronomy* **128**, 1-45. doi: 10.1016/B978-0-12-802139-2.00001-9

Zhu Y, Weindorf DC, Zhang W (2011) Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture. *Geoderma* **167-168**, 167-177. doi: 10.1016/j.geoderma.2011.08.010

Este artigo foi publicado na revista Soil Research a qual possui os direitos autorais sobre o mesmo. SANTANA, M.L.T.; RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; POGGERE, G.C.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer, Soil Research, v.56, n.6, p.648-655. 2018. Full text available at: <http://www.publish.csiro.au/SR/SR18099> <https://doi.org/10.1071/SR18099>