

Calibração Multivariada na Determinação de Constituintes do Aço por Espectroscopia de Emissão Óptica em Plasma Induzido por Laser.

Juliana Cortez (PG)*, Celio Pasquini (PQ)

*jcortez@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

Palavras Chave: LIBS, Calibração Multivariada

Introdução

A técnica de LIBS (Espectroscopia Óptica em Plasma Induzido por Laser) apesar do crescente desenvolvimento nos últimos anos ainda apresenta problemas na implementação de análises quantitativas¹. A análise pontual feita pela técnica e o complexo processo de formação do plasma são apontados como as principais causas das dificuldades encontradas em seu uso quantitativo. Vários pontos da amostra são analisados para representar a amostra e em cada ponto um novo plasma é formado. Ademais, relata-se também a presença de partículas no plasma o que poderia provocar espalhamento da radiação emitida. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é avaliar o emprego de calibração multivariada e pré-tratamentos voltados a minimização de efeitos de espalhamento junto a técnica de LIBS de forma a melhorar o desempenho quantitativo.

Resultados e Discussão

Um instrumento LIBS *lab-made* constituído de um Nd:YAG laser e de um sistema de detecção de alta resolução (policromador *echelle* associado a um ICCD) foi empregado para a aquisição dos espectros das amostras de aço. Foram adquiridos 15 espectros de 7 diferentes locações para cada amostra, totalizando 105 espectros por amostra. Os elementos quantificados foram Mn, Si, Ni e Cr e as faixas espectrais empregadas na calibração multivariada foram: 292-296 nm, 740-744nm, 341-345nm e 265,5-269,5nm, respectivamente. PLS (*Partial Least Squares*) com validação cruzada foi empregado na calibração. A calibração univariada para os elementos em questão não foi possível. O pré-tratamento empregado foi o SNV (*Standard Normal Variate*)². Observou-se que o SNV diminuiu as diferenças apresentadas na mesma locação e em diferentes locações da mesma amostra. O SNV melhorou a calibração para Mn e Si e para Cr e Ni as diferenças entre os RMSECV (calibração multivariada com e sem SNV) não foram significativas.

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Valores de RMSECV (% m/m) obtidos na calibração multivariada com e sem SNV

Elemento	Com SNV	Sem SNV
Mn	0,07	0,15
Cr*	0,95	0,83
Ni*	1,18	2,02
Si	0,05	0,09

* Os valores apresentados para os elementos não diferem a um nível de significância de 95%

Além disso, o SNV também tornou possível a calibração univariada. A primeira derivada e o MSC (*Multiplicative Scatter Correction*) também foram aplicados aos dados. A primeira derivada em alguns casos piorou os resultados da calibração e o MSC apresentou resultados similares ao SNV.

Conclusões

O pré-tratamento SNV demonstrou corrigir as diferenças entre os espectros obtidos na mesma locação e em diferentes locações de uma mesma amostra repercutindo em uma melhoria na calibração para Mn e Si, também tornando possível o emprego da calibração univariada baseada nas intensidades das linhas de emissão espectrais dos elementos. O efeito benéfico do tratamento dos dados por SNV pode estar associado à correção do espalhamento da radiação emitida por partículas presentes no plasma, formadas por ablação e/ou alteração na posição da formação do plasma em função do sistema de coleta de radiação.

Agradecimentos

CAPES.

¹ Pasquini, C.; Cortez, J.; Silva, L.M.C. e Gonzaga, F.B., *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 463.

² Barnes, R.J.; Dhanoa, M.S e Lister, S.J., *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 772.