



Rainério Escalfoni Junior

**Determinação de elementos menores
e traço em rochas por LA-ICPMS:
progressos na utilização
de vidros boratos como alvos**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientadores: Prof. Norbert Miekeley
Dra. Teresa Cristina O. da Fonseca

Rio de Janeiro
Setembro de 2009



Rainério Escalfoni Junior

**Determinação de elementos menores
e traço em rochas por LA-ICPMS:
progressos na utilização
de vidros boratos como alvos**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Norbert Miekeley

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

Dra. Teresa Cristina Oliveira da Fonseca

Co-orientadora

CENPES - PETROBRAS

Prof. Ricardo Erthal Santelli

Instituto de Química - UFF

Prof. Ivo Lewin Küchler

Instituto de Química - UFF

Prof. Tatiana Dillenburg Saint'Pierre

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de setembro de 2009

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Rainério Escalfoni Junior

Engenheiro Químico formado em 2004 na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Trabalha como Químico de Petróleo na PETROBRAS desde 2007.

Ficha Catalográfica

Escalfoni Junior, Rainério

Determinação de elementos menores e traço em rochas por LA-ICPMS : progressos na utilização de vidros boratos como alvos / Rainério Escalfoni Junior ; orientadores: Norbert Miekeley, Teresa Cristina O. da Fonseca. – 2009.

101 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Ablação a laser. 3. ICPMS. 5. Elementos traço. 6. Análise de rochas. 7. Vidro borato. 8. Hélio como gás carreador. I. Miekeley, Norbert. II. Fonseca, Teresa Cristina O. da. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Para minha esposa Gisele,
e meus pais, Rainério e Sonia

Agradecimentos

Ao Prof. Norbert Miekeley, pela orientação, pela disponibilidade de tempo e principalmente pelos valiosos ensinamentos durante todo o período em que foi desenvolvido esse trabalho.

À Dr^a. Teresa Cristina O. da Fonseca pela co-orientação e apoio constantes, tanto no âmbito acadêmico quanto no profissional.

À PETROBRAS, e ao Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello da Petrobras (CENPES) onde trabalho, pela oportunidade e apoio no desenvolvimento dessa dissertação, reforçando a tradição na capacitação de seus colaboradores e aos gerentes da Química durante o período: Maria Cristina Espinheira Saba, Álvaro Saavedra e, atualmente, Mauro Rocha Evangelho.

À PUC-Rio, que há anos fomenta a pesquisa e desenvolvimento e que através da Vice-reitoria para Assuntos Acadêmicos (VRAC), concede bolsas de isenção.

À equipe do Laboratório de ICP OES e ICPMS da PUC pelo total apoio técnico no uso dos espectrômetros.

À equipe do Laboratório de Raios X (CENPES-PETROBRAS) pela cessão do espaço e colaboração no uso do forno CLAISSE para realização de fusões.

Aos membros da banca examinadora deste trabalho pelas sugestões construtivas.

Aos colegas do Laboratório de Espectrometria Atômica (CENPES-PETROBRAS) pelo incentivo e colaboração no decorrer de todo esse trabalho.

Aos colegas, professores e funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio, que de alguma forma participaram de todo desenvolvimento desse trabalho.

À minha família, especialmente minha esposa Gisele, pelo apoio e compreensão durante todo o período de desenvolvimento dessa dissertação e meus pais e irmãos que tornaram possível que eu chegasse até aqui.

Resumo

Escalfoni Jr., Rainério; Miekeley, Norbert; Fonseca, Teresa Cristina O. da. **Determinação de elementos menores e traço em rochas por LA-ICPMS: progressos na utilização de vidros boratos como alvos.** Rio de Janeiro, 2009. 101p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A presente dissertação é uma continuação de pesquisas desenvolvidas por Leite (2006) visando à análise multielementar de rochas (basaltos, obsidianas e folhelhos) por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICPMS), em combinação com ablação a laser (LA) e utilizando-se vidro borato como alvo de análise. Como no trabalho anterior, os experimentos foram realizados com um sistema LSX-100 (CETAC) acoplado ao espectrômetro Elan 6000 ICPMS (PerkinElmer-Sciex). Como gases carreadores na câmara de ablação foram testados gases puros (Ar, He) e misturas (Ar-He, Ar-N₂). Também foram avaliados parâmetros operacionais do laser, tais como: energia de saída, focalização, velocidade de varredura e frequência de disparo. As novas condições analíticas foram testadas com os padrões preparados por Leite (2006), calculando-se os limites de detecção, a exatidão e precisão. Os limites de detecção para 40 elementos (Na, Al, Si, P, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U) ficaram compreendidos entre 0,004 mg kg⁻¹ (Tb) e 850 mg kg⁻¹ (Si). Exatidões foram estimadas a partir de análises de materiais de referência certificados (USGS BIR-1, BHVO-2, SCo-1), obtendo-se erros < 10% para Sc, V, Co, Ni, Zn, Rb, Y, Ba, La, Pr, Nd, Tb, Lu e Th e entre 10-20% Na, Al, Si, P, K, Ca, Mn, Fe, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Ce, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu, Hf e U. Precisão, calculadas a partir dos desvios-padrão residuais das curvas de calibração, ficaram em média em 6%, sendo de no máximo 10% para 30 elementos (Na, Al, Si, P, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Sb, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Hf e Ta). Foram preparados novos padrões de calibração a partir de dois materiais de referência certificados, o basalto USGS BCR-2 e o folhelho USGS SGR-1. Os novos padrões foram validados utilizando os padrões preparados por Leite (2006) e através de análises independentes. Os coeficientes de determinação (R²) para 24

elementos (Na, Mg, Al, K, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Rb, Sr, Y, Nb, Ce, Nd, Eu, Ho, Yb, Lu, Ta, Pb, U) foram maiores que 0,98 e para os outros 16 elementos, no mínimo, maiores que 0,95 (Si, P, Ca, Zn, Zr, Ba, La, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Hf, Th). As metodologias foram utilizadas na caracterização multielementar de amostras de folhelhos, de grande interesse geológico na área de petróleo, e os resultados preliminares são apresentados e discutidos.

Palavras-chave

Ablação a laser; ICPMS; elementos traço; análise de rochas; vidro borato; hélio como gás carreador.

Abstract

Escalfoni Jr., Rainério; Miekeley, Norbert (advisor); Fonseca, Teresa Cristina O. da (co-advisor). **Determination of minor and trace elements in rock samples by LA-ICPMS: Progress in the utilization of borate glasses as targets.** Rio de Janeiro, 2009. 101p. Msc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The present master dissertation is a continuation of a research study developed by Leite (2006) aiming at the multielemental analysis of rock samples (basalts, obsidians and shale) by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS), in combination with laser ablation (LA) and using borate glass as analytical targets. As in the former work, the experiments were performed with a LSX-100 (CETAC) system coupled to an Elan 6000 ICPMS (PerkinElmer-Sciex). Pure gases (Ar, He) and mixtures (Ar-He, Ar-N₂) were tested as carrier gas for transporting the aerosol from the ablation cell to the plasma. Different operational parameters of the laser, such as energy, focus, scanning speed and laser frequency were also studied. The new and optimized analytical conditions were tested with the calibration standards prepared by Leite (2006), and limits of detection (LOD), accuracies and precisions (RSD) were estimated. For 40 elements (Na, Al, Si, P, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U), the LODs were in the range of 0,004 mg kg⁻¹ (Tb) and 850 mg kg⁻¹ (Si). Accuracies, estimated from the analysis of certified reference materials (USGS BIR-1, BHVO-2, SCo-1), were better 10% for Sc, V, Co, Ni, Zn, Rb, Y, Ba, La, Pr, Nd, Tb, Lu, and Th, and between 10 to 20% for Na, Al, Si, P, K, Ca, Mn, Fe, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Ce, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu, Hf, and U. Analytical precisions, calculated from the residual standard deviations of calibration curves were typically 6%, and at most 10% for 30 elements (Na, Al, Si, P, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Sb, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta). New targets were prepared from two certified reference materials: (USGS BCR-2 (basalt) and USGS SGR-1 (shale). These new calibration standards were validated against those prepared by Leite (2006) and also by an independent technique. Coefficients of determination (R²) for 24 elements (Na, Mg, Al, K, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga,

Rb, Sr, Y, Nb, Ce, Nd, Eu, Ho, Yb, Lu, Ta, Pb, U) were better than 0.98, and for further 16 elements better than 0.95 (Si, P, Ca, Zn, Zr, Ba, La, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Hf, Th). The method was then used for the multielement characterization of marine shale samples, which are of great geological interest in petroleum research, and preliminary results are presented and discussed.

Keywords

Laser ablation; ICPMS; trace elements; rock analysis; borate glass; helium as carrier gas.

Sumário

1 . Introdução e objetivos	22
2 . Revisão bibliográfica	24
2.1. Aplicações de LA-ICPMS em amostras de interesse geológico	24
2.2. Otimização de parâmetros experimentais em LA-ICPMS	28
3 . Breve descrição dos princípios analíticos envolvidos	31
3.1. Ablação a laser com detecção por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (LA-ICPMS)	31
3.2. Interferências em LA-ICPMS	34
4 . Materiais e métodos	37
4.1. Informações gerais	37
4.1.1. Características dos padrões de vidro borato disponíveis	37
4.1.2. Preparo de novos padrões e amostras	38
4.1.3. Equipamentos utilizados	41
4.2. Estudo de parâmetros básicos do laser e do ICPMS	43
4.2.1. Otimização diária dos parâmetros do ICPMS	43
4.2.2. Verificação da energia de saída e focalização do laser	43
4.2.3. Escolha dos gases utilizados no processo de ablação e influência destes no plasma de argônio	44
4.2.4. Influência da potência utilizada no plasma no sinal analítico e de parâmetros do laser no fracionamento elementar	45
4.2.5. Levantamento das características de desempenho da técnica de LA-ICPMS para análises de rochas nas condições otimizadas	46
4.2.6. Construção de novas curvas de calibração com materiais de referência e a partir de soluções aquosas	49
4.2.7. Análises de rochas da área de estudo	50

5 . Resultados e discussão	51
5.1. Características dos padrões preparados	52
5.2. Estudo de parâmetros básicos do laser e do ICPMS	52
5.2.1. Otimização diária dos parâmetros do ICPMS	52
5.2.2. Verificação da energia de saída e focalização do laser	53
5.2.3. Escolha dos gases utilizados no processo de ablação e influência destes no plasma de argônio	54
5.2.4. Influência da potência de radiofrequência do plasma no sinal analítico e de parâmetros do laser no fracionamento elementar	59
5.3. Levantamento das características de desempenho da técnica de LA-ICPMS para análises de rochas	63
5.3.1. Curvas analíticas, limites de detecção e quantificação e concentrações equivalentes ao fundo	63
5.3.2. Exatidão e precisão	72
5.4. Construção de novas curvas de calibração	78
5.4.1. Determinação de elementos maiores e traço nos novos alvos de calibração por LA-ICPMS	78
5.4.2. Curvas preparadas a partir de soluções aquosas	84
5.5. Análises de rochas da área de estudo	88
5.5.1. Determinação quantitativa de elementos por LA-ICPMS	88
5.5.2. Determinação semiquantitativa de elementos por SN ICPMS e por LA ICPMS	88
6 . Conclusões	96
7 . Referências bibliográficas	98

Lista de figuras

Figura 3.1. Esquema de um equipamento LA-ICPMS, adaptado de Russo, 2002.	32
Figura 3.2. Interior do Laser Cetax LSX 100 mostrando, entre outros, à direita, o cabeçote do laser (<i>laser head</i>) e, à esquerda, a câmera de vídeo com <i>zoom</i> .	32
Figura 3.3. Diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} em laser Nd:YAG, adaptado de Maldonado, 2002.	33
Figura 4.1. Aspecto dos padrões de vidro borato de obsidiana NIST SRM 278 (Leite, 2006).	37
Figura 4.2. Aspecto dos padrões de vidro borato de basalto (BCR-2) e folhelho (SGR-1) preparados para esse trabalho (a partir da esquerda): basalto (BCR-2: 1+11, 1+23), folhelho (SGR-1: 1+7, 1+11, 1+23) e branco.	39
Figura 4.3. Aspecto dos alvos de vidro borato dos padrões preparados a partir de solução aquosa.	40
Figura 4.4. Aspecto dos alvos de vidro borato das amostras de campo analisadas nesse trabalho.	41
Figura 4.5. Laser Cetac LSX 100 e ICPMS Elan 6000 (PerkinElmer-Sciex) no Laboratório da PUC-Rio e utilizados neste trabalho.	42
Figura 4.6. Detalhes da câmara de ablação mostrando ainda as válvulas de entrada de gases (V_1 = purga, V_2 = carreador).	42

Figura 4.7. Conexão da saída do laser para o tubo injetor do ICPMS.	42
Figura 4.8. Esquema utilizado para introdução de gases em LA-ICPMS.	45
Figura 5.1. Sinal do índio ($m/z = 115$) utilizado como padrão interno. Na amostra SGR-1 1+7 (a), a intensidade média foi de $1,7 \times 10^6$ cps, com desvio padrão relativo de 5,7%. Na amostra 700343 1+8 (b), a média foi de $1,6 \times 10^6$, com desvio padrão relativo de 6,9%.	51
Figura 5.2. Desvio padrão relativo (%) nas medidas dos elementos Ce, La, Nb e Sr em diferentes amostras-alvo.	52
Figura 5.3. Verificação das condições do laser a partir da energia medida em sua saída. O valor esperado corresponde ao valor nominal indicado pelo fabricante.	53
Figura 5.4. Efeito da desfocalização sobre o sinal de elementos selecionados (intensidade relativa à desfocalização de 1000 μm) e desvio padrão entre as medidas para elementos mais voláteis: Zn, Ga, Pb (a) e mais refratários: Zr, Ce, e Ti e mais o padrão interno (b).	54
Figura 5.5. Uso de misturas de gases como carreador. À esquerda, uso de mistura hélio-argônio, com vazão total mantida em $1,20 \text{ L min}^{-1}$. À direita, uso de mistura nitrogênio-argônio, com vazão total de $1,10 \text{ L min}^{-1}$. Os sinais são relativos ao uso de argônio puro.	55
Figura 5.6. Uso de hélio puro como carreador, com argônio ($1,10 \text{ L min}^{-1}$) sendo adicionado após a câmara de ablação. Os sinais são relativos ao uso de argônio puro na câmara de ablação.	55

- Figura 5.7. Influência do hélio e do nitrogênio no plasma de argônio. Os sinais são relativos ao uso de argônio puro através da câmara de ablação. 56
- Figura 5.8. Influência do hélio no ambiente de ablação. Na Figura (a) à esquerda é mostrada uma varredura sob atmosfera de argônio e à direita sob hélio puro. Na Figura (b) 400 disparos foram feitos sob atmosfera de argônio (à esquerda) e hélio puro (à direita). Em ambas as Figuras a linha cinza/preta representa 1 mm na escala utilizada. 57
- Figura 5.9. Influência da potência de radiofrequência do plasma. 59
- Figura 5.10. Influência da velocidade de varredura e taxa de disparos do laser sobre o sinal de Ce, In, Nb, Zr (a) e Ga, Pb, Zn (b). 60
- Figura 5.11. Foto de alvo de vidro borato com distância de 200 μm entre os “sulcos” de ablação. 61
- Figura 5.12. Verificação do sinal contra tempo de ablação para alvo de vidro borato de obsidiana NIST 278 (1+5) em condições otimizadas. 61
- Figura 5.13. Foto de alvo de vidro borato com distância de 100 μm entre os “sulcos” de ablação. 62
- Figura 5.14. Verificação do sinal contra tempo de ablação de alvo de vidro borato de basalto NIST 688 (1+5) sob condições que favorecem o fracionamento elementar. 62

Figura 5.15. Curvas analíticas para 20 elementos utilizando argônio como gás carreador. Os sinais são relativos ao padrão interno ^{115}In . (a) Elementos: Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Sr, Y, Nb.	64
Figura 5.15. (b) Elementos: La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Lu, Ta, Th e U.	65
Figura 5.16. Curvas analíticas para 40 elementos utilizando hélio puro como gás carreador e argônio como gás de <i>make-up</i> . Os sinais são relativos ao padrão interno ^{115}In . (a) Elementos: Na, Al, Si, P, K, Ca, Sc, V, Cr e Mn.	66
Figura 5.16. (b) Elementos: Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr e Nb.	67
Figura 5.16. (c) Elementos: Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb.	68
Figura 5.16. (d) Elementos: Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th e U.	69
Figura 5.17. Comparação entre as concentrações, em mg kg^{-1} , de referência e aquelas determinadas por LA-ICPMS nesse trabalho. Amostra de basalto USGS BIR-1 1+5. Os elementos maiores (a) são Si, Ca, Al, Fe, Na, Mn, Cr, V e Sr. Os 15 elementos traço (b) são: Co, Dy, Er, Ga, Gd, Ho, Lu, Nb, Nd, Sc, Sm, Tb, Tm, Y e Yb.	73
Figura 5.18. Comparação entre as concentrações, em mg kg^{-1} , de referência e aquelas determinadas por LA-ICPMS nesse trabalho. Amostra de basalto USGS BHVO-2 1:5. Os elementos maiores (a) são Si, Fe, Ca, Al, Na, Mn, P, Sr, V, Cr, Zr e Ba. Os 22 elementos traço (b) são Ce, Co, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Y, Yb.	74
Figura 5.19. Comparação entre as concentrações, em mg kg^{-1} , de referência e aquelas determinadas por LA-ICPMS nesse trabalho. Amostra de folhelho USGS SCo-1. Os elementos maiores (a) são Si, Al, Fe, K, Ca, Na, P, Ba, Mn, Sr, e Zr. Os 19 elementos traço (b) são: Ce, Co, Cr, Eu, Ga, La, Nb, Nd, Ni, Pr, Sb, Sc, Sm, U, Y, Yb, Zn, Rb, V.	74

Figura 5.20. Comparação entre os coeficientes angulares para 35 elementos (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U). 78

Figura 5.21. Comparação entre curvas de calibração dos padrões preparados nesse trabalho (bas-fol) e daqueles já disponíveis (bas-obs). Os sinais são relativos ao padrão interno ^{115}In .
 (a) Elementos: Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, V, Cr. 79
 Figura 5.21. (b) Elementos: Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb. 80
 Figura 5.21. (c) Elementos: Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy. 81
 Figura 5.21. (d) Elementos: Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th, U. 82

Figura 5.22. Curvas de calibração dos padrões preparados a partir de soluções aquosas para 20 elementos. Os sinais são relativos ao padrão interno ^{115}In . (a) Elementos: Sc, Cr, Co, Sr, Zr, Nb, Sb, La, Pr, Nd. 85
 Figura 5.22. (b) Elementos: Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Hf). 86

Figura 5.23. Comparação entre resultados obtidos, em mg kg^{-1} , por SN ICPMS no modo TotalQuant® para dois materiais (basalto BCR-2 e folhelho SGR-1) e valores certificados, em mg kg^{-1} , para 37 elementos (Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Nb, Nd, P, Pr, Rb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr). 91

Figura 5.24. Comparação entre resultados obtidos, ambos em mg kg^{-1} , por SN ICPMS no modo TotalQuant® e LA-ICPMS para as três amostras de estudo para 31 elementos (Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, K, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Pr, Rb, Sm, Sr, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb, Zr). 91

Figura 5.25. Comparação entre resultados obtidos, em mg kg^{-1} , por LA-ICPMS e valores certificados, em mg kg^{-1} , da amostra basalto BIR-1 (a) para 31 elementos (Al, Ba, Ce, Co, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Mn, Na, Nb, Nd, Pr, Si, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr) e para folhelho SCo-1 (b) para 31 elementos (Ba, Ce, Co, Cs, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Pr, Sb, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, U, V, Y, Yb, Zr). 93

Figura 5.26. Comparação entre resultados obtidos, ambos em mg kg^{-1} , por LA-ICPMS (modo quantitativo e TotalQuant®) e SN ICPMS (TotalQuant®) para 40 elementos (Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, P, Pb, Pr, Rb, Sc, Si, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr). 95

Lista de tabelas

Tabela 4.1. Solução multielementar para preparo de padrões.	40
Tabela 4.2. Parâmetros testados na otimização diária do ICPMS.	43
Tabela 4.3. Experimentos com gases carreadores.	44
Tabela 4.4. Misturas e vazões utilizadas no estudo dos efeitos de He e N ₂ na ionização dos elementos no ICPMS.	45
Tabela 4.5. Condições otimizadas para o sistema LA-ICPMS.	47
Tabela 5.1. Critérios de otimização diária do ICPMS Elan 6000 e valores típicos obtidos.	52
Tabela 5.2. Comparação do acréscimo de sinal relacionado ao uso de hélio como gás carreador com vazões entre 0,20 e 1,40 L min ⁻¹ . Sinais relativos ao uso de argônio puro como gás carreador (He: 0,00 L min ⁻¹), com vazão de 1,05 L min ⁻¹ .	58
Tabela 5.3. Comparação entre os coeficientes angulares obtidos para as curvas de calibração levantadas utilizando-se argônio ou hélio como gás carreador.	70
Tabela 5.4. Limites de detecção (LD) e concentrações equivalentes ao fundo (BEC), ambos em mg kg ⁻¹ : comparação entre os elementos determinados com uso de argônio ou hélio como gás carreador.	71
Tabela 5.5. Limites de detecção (LD) e concentrações equivalentes ao fundo (BEC), ambos em mg kg ⁻¹ , para 20 elementos utilizando hélio como gás carreador.	71

Tabela 5.6. Limites de quantificação (LQ), em mg kg^{-1} , dos 40 elementos estudados utilizando hélio como gás carreador.	72
Tabela 5.7. Resultados obtidos por LA-ICPMS para a amostra de basalto USGS BIR-1, em mg kg^{-1} .	75
Tabela 5.8. Resultados obtidos por LA-ICPMS para a amostra de basalto USGS BHVO-2, em mg kg^{-1} .	76
Tabela 5.9. Resultados obtidos por LA-ICPMS para a amostra de folhelho USGS SCo-1, em mg kg^{-1} .	77
Tabela 5.10. Comparação entre os coeficientes angular, linear e de determinação dos padrões preparados nesse trabalho e os já disponíveis para 40 elementos.	83
Tabela 5.11. Comparação entre os coeficientes angular, linear e de determinação dos padrões preparados a partir de solução aquosa e os já disponíveis, preparados com materiais de referência certificados (MRC).	87
Tabela 5.12. Resultados obtidos, em mg kg^{-1} , das três amostras de estudo analisadas por LA-ICPMS utilizando as curvas preparadas nesse trabalho.	89
Tabela 5.13. Resultados obtidos, em mg kg^{-1} , das três amostras de estudo analisadas por SN-ICPMS no modo TotalQuant® para 39 elementos (Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, P, Pb, Pr, Rb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr).	92

Tabela 5.14. Resultados obtidos, em mg kg^{-1} , das três amostras de estudo analisadas por LA-ICPMS no modo TotalQuant® para 32 elementos (Al, Ba, Ce, Co, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Mn, Na, Nb, Nd, Pr, Sc, Si, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr). 94