

Tácito Dantas Frota Leite

**Determinação de elementos principais,  
menores e traços em rochas via  
LA-ICPMS após preparação de alvos  
por fusão em boratos de lítio**

**TESE DE DOUTORADO**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

Rio de Janeiro  
Janeiro de 2006



**Tácito Dantas Frota Leite**

**Determinação de elementos principais,  
menores e traços em rochas via  
LA-ICPMS após preparação de alvos  
por fusão em boratos de lítio**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção de título de Doutor Ciências – Química – Química Analítica.

Orientadores: Norbert Miekeley

Carmem Lúcia Porto da Silveira

Rio de Janeiro  
Janeiro de 2006



## **Tácito Dantas Frota Leite**

### **Determinação de elementos principais, menores e traços em rochas via LA-ICPMS após preparação de alvos por fusão em boratos de lítio**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química Analítica 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

**Prof<sup>a</sup>. Carmem Lúcia Porto da Silveira**

Co-orientadora  
Departamento de Química – PUC-Rio

**Dr. Carlos Eduardo de Britto Pereira**

Instituto Nacional de Tecnologia (INT)

**Prof. Ivo Lewin Küchler**

Instituto de Química – UFF

**Prof. Ricardo Queiroz Aucélio**

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof. Ricardo Erthal Santelli**

Instituto de Química – UFF

**Prof<sup>a</sup>. Teresa Cristina Oliveira da Fonseca**

CENPES – PETROBRAS

**Prof<sup>a</sup>. Valéria Regina Bellotto**

UNIVALI – Itajaí – SC

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do Centro  
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 27 de janeiro de 2006

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

### **Tácito Dantas Frota Leite**

Graduou-se como Bacharel em Química (1988) na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Obteve título de Mestre em Química no Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ), em 1992. Desde 1998 leciona na Universidade Estadual de Goiás (UEG) em Anápolis (GO). Foi professor temporário da Universidade Católica de Goiás (UCG) em Goiânia (1998). No período de 2003-2005 trabalhou com LA-ICPMS no laboratório do Prof. N. Miekeley (PUC-Rio).

Ficha catalográfica

Leite, Tácito Frota Leite

Determinação de elementos principais, menores e traços em rochas via LA-ICPMS após preparação de alvos por fusão em boratos de lítio / Tácito Dantas Frota Leite; orientadores: Norbert Miekeley; Carmem Lúcia Porto da Silveira. – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Química, 2006.

143 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Incluí referências bibliográficas.

1. Química - Teses. 2. Ablação a laser. 3. ICPMS. 4. Elementos traços. 5. Análise de rochas. 6. Boratos de lítio. I. Miekeley, Norbert. II. Silveira, Carmem Lúcia Porto da. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

A Deus  
e à minha família espiritual.

“Pai nosso que estás nos céus  
Santificado seja o vosso nome  
Venha a nós o vosso reino”.

(Oração do Pai-Nosso, Bíblia Sagrada, Evangelho  
de São Mateus, cap. 6, vers. 9 -10).

## Agradecimentos

Ao Prof. Norbert Miekeley, pela orientação nesta tese e pelo estímulo nos momentos difíceis.

À Prof<sup>a</sup>. Carmem Lucia Porto da Silveira pela co-orientação e ajuda durante a redação do texto.

À Dr<sup>a</sup>. Teresa Cristina O. da Fonseca do Laboratório de Espectrometria Atômica (CENPES-PETROBRAS) pela colaboração e constante apoio em todos estes anos. Em especial, pela seleção e fornecimento dos basaltos da bacia de Campos (RJ).

Ao Laboratório de Fluorescência de raios-X (CENPES-PETROBRAS) pela assistência nas fusões alcalinas.

Aos técnicos Álvaro Jorge Pereira e Maurício Dupim pelo apoio no preparo e análise de amostras.

À Universidade Estadual de Goiás (UEG) pela licença remunerada, sem a qual, não teria sido possível a realização deste trabalho.

À PUC-Rio pelo auxílio concedido, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Dr. Carlos Eduardo de Britto Pereira e ao Sr. José Antônio Paes de Oliveira (LABAI – INT, Rio de Janeiro) pelos ensinamentos e colaboração durante o preparo dos padrões e amostras no forno CLAISSE.

Ao Dr. Conrad Grégoire do Geological Survey of Canada (Ottawa) pela doação de padrões geológicos.

Ao Sr. Heitor N. Guimarães (DCMM, PUC-Rio) pela supervisão nos cortes com disco diamantado.

Aos colegas, professores e funcionários da PUC-Rio, que direta ou indiretamente colaboraram com este trabalho.

À PETROBRAS pelo apoio financeiro.

## Resumo

Leite, Tácito Dantas Frota. **Determinação de elementos principais, menores e traços em rochas via LA-ICPMS após preparação de alvos por fusão em boratos de lítio.** Rio de Janeiro, 2006. 143p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A determinação de elementos traços em amostras de rocha por espectrometria de massas, combinada com ablação a laser (LA-ICPMS), tem se tornado uma importante ferramenta nas investigações em petrogênese, metalogênese e na prospecção de minérios. Apesar do surgimento de uma nova geração de lasers com menor duração de pulso (fs) e comprimento de onda (<266 nm), a calibração é ainda um ponto crítico, pois em geral, não há padrões disponíveis com matriz semelhante. Uma das interferências não espectrais mais relevantes em LA-ICPMS é o fracionamento químico, o qual acarreta diferenças entre as composições do alvo (padrão ou amostra) e da massa ablacionada, comprometendo a exatidão e a repetitividade dos resultados. Quando a análise integral é o objetivo principal, o assemelhamento de matriz pode ser alcançado por simples fusão das amostras e padrões em misturas de meta e tetraboratos, de modo similar ao que é feito, rotineiramente, na análise por fluorescência de raios-X (XRFA). Este trabalho relata metodologia para a determinação de elementos traços em amostras de basaltos, provenientes de sítios de exploração de petróleo. Os experimentos foram realizados com um sistema de ablação a laser CETAC LSX-100 em combinação com um espectrômetro ELAN 5000 ICPMS. Uma mistura de argônio-nitrogênio (2 % N<sub>2</sub>, 98 % Ar) foi utilizada como gás carreador, com o intuito de aumentar a massa ablacionada, e consequentemente, melhorar as intensidades de sinal e reduzir os limites de detecção. Conectou-se uma câmara ciclônica antes da tocha do ICP, com o objetivo de uniformizar o tamanho das partículas de aerossol, e deste modo, melhorar a repetitividade da medição e a robustez do plasma. A título de comparação, análises também foram feitas sem o emprego desta câmara. Padrões de calibração foram preparados a partir de dois materiais de referência certificados, o basalto NIST SRM 688 e a obsidiana NIST SRM 278. Os padrões

de rochas pulverizadas foram misturados e homogeneizados com fundente de borato de lítio (CLAISSE, puro, 75 %  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 25 %  $\text{LiBO}_2$ ) nas proporções mássicas de rocha: fundente de 1:5, 1:11, 1:23, 1:47, respectivamente, obtendo-se, deste modo, cada padrão em quatro diferentes concentrações. O padrão interno escolhido foi o In, tendo sido este adicionado antes da fusão, resultando em alvos com a concentração de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  neste elemento. Obtiveram-se os brancos, de modo similar, usando o fundente borato de lítio. A validação metodológica foi feita empregando-se o basalto (GSJ, JB-2) e o granito (NIMG, SARM-1), tendo sido a partir destes, preparados vidros com a proporção mássica (amostra: fundente) de 1:5 e contendo o padrão interno. Todas as fusões foram feitas em um forno de fusão automático (CLAISSE Fluxy<sup>TM</sup>). Análises por ICP-MS e ICP OES foram feitas após dissolução de fragmentos dos alvos em  $\text{HNO}_3$ , para verificação de possíveis perdas de elementos voláteis. Quarenta elementos foram determinados, a maioria das curvas de calibração apresentou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) maiores que 0,995. Limites de detecção variaram de  $0,013 \text{ mg kg}^{-1}$  para Tb, até  $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$  para Zn. Estes valores foram melhorados para vários elementos pelo uso da câmara ciclônica (V, Zn, Rb, Y, Nb, Ba, Ce, Sm, Tb, Dy, Ho, Tm). Nas análises do basalto (GSJ, JB-2) e do granito (NIMG, SARM-1), a exatidão foi melhor do que 5 % para V, Sr, Y, Ba, Ce, Nd, Yb e Lu; entre 5-10 % para: Sc, Zn, Rb, Tm, e de 10-20 % para: Co, Zr, La e Tb. A repetitividade foi melhor do que 5% para V, Rb, Sr, La, Nd, Ta; entre 5-10 % para: Sc, Co, Zn, Sr, Y, Zr, Ba, Tb, Yb; e de 10-20 % para: Ce, Tm, Lu e Hf. Foi utilizado ainda o método semiquantitativo TotalQuant II<sup>®</sup> o qual, dentro da incerteza esperada para este tipo de calibração (cerca de 10 % a 20 %), forneceu resultados concordantes com calibração externa quantitativa. As metodologias foram aplicadas na determinação de elementos traços em amostras de basaltos de rochas-reservatório de um campo petrolífero brasileiro e resultados preliminares são apresentados.

## Palavras-chave

Ablação a laser, ICPMS, elementos traços, análise de rochas, boratos de lítio.

## Abstract

Leite, Tácito Dantas Frota. **Determination of major, minor and trace elements in rock samples by LA-ICPMS after target preparation by fusion with lithium borates.** Rio de Janeiro, 2006. 143p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Determination of trace elements in rock samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) has become an important tool for investigations in petrogenesis, metallogenesis and ore prospecting. However, despite the availability of new generation lasers with shorter pulse duration (fs) and wave length (<266 nm), calibration remains still a critical issue when matrix-matched standards are not available. One of the most serious non-spectral interference in LA-ICPMS is chemical fractionation, which causes compositions of standard and sample and their respective ablated masses to be different, thus compromising accuracy and precision of the results. When bulk analysis is the main objective, matrix matching can be achieved by the simple fusion of samples and standards with meta/tetraborates fluxes, similar to what is routinely used in XRFA. This work reports on our experience with this procedure in the analysis of basaltic rocks, aiming at the trace element characterization of host rocks from oil exploration sites in Brazil. The experiments were performed with a CETAC LSX-100 laser ablation system (Nd:YAG, 266 nm, operated in the Q-switched and scanning mode) coupled to an ELAN 5000 ICPMS. An argon-nitrogen mixture (2 % N<sub>2</sub>, 98 % Ar) was used as carrier gas to enhance the mass of material ablated, thus increasing signal intensities and reducing detection limits. A cyclonic spray chamber was arranged just before the ICP-torch as a tentative to uniform aerosol particle size for improving measurement repeatability and robustness of the plasma. For comparison, the system was also operated without a spray chamber. Calibration samples were prepared from two standard reference materials: NIST SRM 688 basalt and NIST SRM 278 obsidian. The powdered rock standards were

mixed and homogenized with a lithium borate flux (CLAISSE, pure, 75 %  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 25 %  $\text{LiBO}_2$ ) using rock-to-flux mass ratios of 1:5, 1:11, 1:23 and 1:47, respectively, thus obtaining each standard in four different analyte concentrations. Indium was used as an internal standard (IS) and was added before fusion to achieve targets with IS concentration of  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Blanks from the lithium borate flux were produced in a similar way. Method validation was performed with GSJ basalt JB-2 and NIMG granite SARM-1, prepared at a constant sample-to-flux mass ratio of 1:5 and containing also the IS. All fusions were performed in an automated furnace (CLAISSE Fluxy™). Solution nebulization ICP-MS/OES after dissolution of smaller target pieces in  $\text{HNO}_3$  was used to assess for volatilization losses. Forty elements were determined and good linearity of the calibration curves was obtained and for most of them the correlation coefficient ( $R^2$ ) was higher than 0.995. Detection limits ranged from  $0.013 \text{ mg kg}^{-1}$  for Tb to  $0.6 \text{ mg kg}^{-1}$  for Zn, and improved for several elements by using a cyclonic spray chamber (e.g. V, Zn, Rb, Y, Nb, Ba, Ce, Sm, Tb, Dy, Ho, Tm). In the analysis of GSJ basalt JB-2 and NIMG granite SARM-1, accuracy was better than 5 % for: V, Sr, Y, Ba, Ce, Nd, Yb, and Lu; between 5-10 % for: Sc, Zn, Rb, Tm, and 10-20 % for: Co, Zr, La and Tb. Repeatability was better than 5 % for: V, Rb, Sr, La, Nd, Ta, between 5-10% for: Sc, Co, Zn, Y, Zr, Ba, Tb, Yb, and 10-20 % for: Ce, Tm, Lu and Hf. Additionally, the semiquantitative TotalQuant II® calibration was applied, which gave, within the expected uncertainty for this calibration method (10 % to 20 %), concordant results when compared to the quantitative external calibration procedure. Preliminary results on the application of these methods for the determination of trace elements in basaltic host rocks from oil exploration sites will be shown.

## Keywords

Laser ablation, ICPMS, trace elements, rock analysis, lithium borates.

## Sumário

1	O Tema e os objetivos deste trabalho	20
2	Breve introdução sobre os fundamentos da técnica	23
2.1	A espectrometria de massas para análise inorgânica	23
2.2	A LA-CPMS e outras técnicas de espectrometria de massas inorgânicas	27
2.3	Utilização de alvos preparados por fusão alcalina para determinação multielementar em rochas por LA-ICPMS	46
2.4	Interferências em LA-ICPMS	49
3	Materiais e Métodos	58
3.1	Padrões geológicos e rochas investigadas	58
3.2	Preparação e características dos padrões de vidro borato	60
3.2.1	Preparo e homogeneidade dos padrões	61
3.2.2	Avaliação de possíveis perdas de elementos voláteis durante a fusão	65
3.3	Otimização dos parâmetros de ablação e medição	66
3.3.1	Otimização da vazão e da composição do gás carreador	66
3.3.2	Escolha dos parâmetros de ablação	67
3.3.3	Escolha dos parâmetros de medição em ICP-MS	68
3.4	Estudo de interferências	68
3.5	Determinação das características de desempenho da metodologia: análise quantitativa	71
3.5.1	Curvas analíticas	72
3.5.2	Limites de detecção, de quantificação e concentrações equivalentes ao fundo	73
3.5.3	Repetitividade	74
3.5.4	Exatidão	75
3.6	Determinação das características de desempenho da metodologia: análise semi-quantitativa	75
3.6.1	Fatores de resposta e limites de detecção e quantificação	77
3.6.2	Repetitividade e exatidão	77
3.7	Procedimentos para validação dos padrões de vidro borato	77
3.8	Aplicações da metodologia em rochas-reservatório da bacia de Campos (RJ)	81
4	Resultados e discussão	83
4.1	Preparação e características dos padrões de vidro borato	83
4.2	Otimizações do desempenho do espectrômetro e dos parâmetros de ablação	86
4.3	O efeito da câmara ciclônica nos sinais analíticos e suas repetitividades	94

4.4	Validação dos resultados de calibração por SN-ICPMS e SN-ICP OES	96
4.5	Características de desempenho da metodologia de LA-ICPMS na análise quantitativa de rochas	102
4.5.1	Curvas analíticas para análise quantitativa por calibração externa em LA-ICPMS	103
4.5.2	Limites de detecção em LA-ICPMS	106
4.5.3	Resultados obtidos por LA-ICPMS com outros materiais de referência	109
4.5.4	Resultados obtidos pelo método semi-quantitativo (TotalQuant II <sup>®</sup> )	117
4.6	Aplicação da metodologia quantitativa na análise de basaltos provenientes da bacia petrolífera de Campos (RJ)	120
5	Conclusões	124
6	Referências bibliográficas	127
	Anexos	135

## Lista de figuras

Figura 2.1 -	Diagrama de níveis de energia do íon $\text{Cr}^{3+}$ em laser de rubi, adaptado de Durrant, 1999	36
Figura 2.2 -	Diagrama de níveis de energia do íon $\text{Nd}^{3+}$ em laser Nd:YAG (Fonte: Margulis, 1992)	37
Figura 2.3 -	Diagrama de níveis eletrônicos de energia de complexo excitado (Exc) e de espécies constitutivas dissociadas (Fund) em um laser tipo <i>excimer</i> adaptado de Durrant, 1999	40
Figura 2.4 -	Classificação das interferências segundo Valcárcel (2000)	50
Figura 3.1 -	Padrões de vidro borato do basalto NIST SRM 688 com diferentes proporções amostra:fundente e do fundente puro (fund). Observa-se a cristalização de dois alvos (1:47 e 1:95)	62
Figura 3.2 -	Padrões de vidro borato da obsidiana NIST SRM 278 com diferentes proporções amostra:fundente, e do fundente puro (fund). Observa-se a cristalização de um alvo (1:95)	63
Figura 3.3 -	Laboratório de LA-ICPMS da PUC-Rio mostrando o sistema CETAC LSX-100 e o Elan 5000 ICPMS	64
Figura 3.4 -	Apresentação esquemática mostrando os componentes principais do sistema de ablação a laser e o seu acoplamento ao ICP-MS	64
Figura 3.5 -	Fotografia da célula de ablação mostrando alguns detalhes. A câmara tem as dimensões 5,5 cm de diâmetro e 5,0 cm de altura, e um volume interno de $119 \text{ cm}^3$ . Neste trabalho, o volume efetivo foi reduzido para $48 \text{ cm}^3$ através de dois espaçadores de teflon	65
Figura 4.1 -	Sinal absoluto de In-115 em pontos de diferentes alvos da obsidiana NIST SRM 278 (ob) com proporção mássica (rocha:fundente) variada	83
Figura 4.2 -	DPR (%) das intensidades de quatro elementos, normalizadas para In-115, nos padrões-alvo de vidros borato, com proporções mássicas (rocha:fundente) diferentes, de basalto NIST SRM 688 (ba) e da obsidiana NIST SRM 278 (ob)	84
Figura 4.3 -	Efeito da variação da taxa de tiros sobre a porcentagem do sinal maior (PSM)	87
Figura 4.4 -	Intensidades absolutas do sinal de três analitos versus vazão de gás carreador (100 % Ar) empregando potência de radiofrequência do ICP de 1400 W	88
Figura 4.5 -	Intensidade absoluta do sinal de In-115 (PI) versus vazão de gás carreador (2 % $\text{N}_2$ , 98 % Ar; potência RF:1.400 W)	89

Figura 4.6 -	Intensidades absolutas dos sinais de Rb-85, Sr-88 e La-139 em função da vazão do gás carreador (2 % N <sub>2</sub> , 98 % Ar; potência RF: 1.400 W)	89
Figura 4.7 -	Ganho de sinal (relativo a 100 % Ar com vazão de 0,90 L min <sup>-1</sup> ) versus concentração de N <sub>2</sub> , com vazão total de gás carreador de 0,55 L min <sup>-1</sup>	90
Figura 4.8 -	Imagens obtidas por SEM de crateras produzidas por LA em amostra de vidro borato (basalto JB-2, 1:5). Superior esquerdo: ablação em atmosfera de Ar; superior direito: em atmosfera de 2 % de N <sub>2</sub> e 98 % de Ar; condições: 10 tiros; energia 2,3 mJ/pulso, taxa de tiros: 20 Hz; desfocalização: 1.000 µm; diâmetro maior das crateras: cerca de 60 µm). As imagens inferiores mostram perfis de ablação nos modos varredura (esquerda) e rastreamento (direta)	92
Figura 4.9 -	Variação das intensidades de sinal em função do tempo de ablação para Ni, Co e Zn no modo de varredura	93
Figura 4.10 -	Sinais estacionários de Co e Ni, normalizados pelo Zn, mostrando que não há perda preferencial deste último elemento devido a sua maior volatilidade (SRM basalto 688, 1:5 em vidro borato)	93
Figura 4.11 -	Comparação de resultados de repetitividade e exatidão de alguns elementos determinados sem e com câmara ciclônica em LA-ICPMS (alvo: obsidiana NIST 278, 1:5)	96
Figura 4.12 -	Gráfico de correlação entre as concentrações calculadas (c) dos elementos (em µg kg <sup>-1</sup> ) no alvo de calibração basalto SRM 688 (1:23) e os valores determinados por SN-ICP-MS	98
Figura 4.13 -	Gráfico de correlação entre as concentrações calculadas (c) dos elementos (em µg kg <sup>-1</sup> ) no alvo de calibração obsidiana SRM 278 (1:5) e os valores determinados por SN-ICP-MS	98
Figura 4.14 -	Gráficos de correlação entre as concentrações esperadas nos alvos de calibração e os valores determinados por ICP OES	102
Figura 4.15 -	Exemplos de curvas analíticas obtidas a partir de alvos-padrão NIST SRM 688 (basalto) e SRM 278 (obsidiana) para quatro elementos de comportamento geoquímico diferentes (Condições de ablação e medição por ICP-MS)	104
Figura 4.16 -	Efeito da câmara ciclônica sobre o desvio padrão, a sensibilidade e o limite de detecção de 3 elementos. O desvio padrão, do alvo branco do fundente, foi obtido para 10 medições durante ablação por varredura, correspondendo cada medição à média de 3 leituras.	108

Figura 4.17 -	Correlações entre as concentrações certificadas e as determinadas neste trabalho por LA-ICPMS para determinação de 5 elementos principais (gráfico da direita) e 23 elementos menores e traços (gráfico da esquerda) em granito (SABS, NIM-G SARM 1)	110
Figura 4.18 -	Repetitividades na determinação da concentração de elementos em alvos do granito NIM-G SARM 1)	110
Figura 4.19 -	Comparação entre os valores certificados de concentração e os obtidos neste trabalho por LA-ICPMS para 5 elementos principais e 14 elementos traços. Amostra alvo basalto GSJ, JB-2 (1:5)	112
Figura 4.20 -	Repetitividades na determinação da concentração de elementos no alvo basalto GSJ, JB-2 (1:5)	112
Figura 4.21 -	Correlação para os elementos principais e traços em três basaltos da USGS analisados por LA-ICPMS	114
Figura 4.22 -	Repetitividade de resultados de concentração obtidos por LA-ICPMS em três basaltos da USGS	115
Figura 4.23 -	Correlação entre as concentrações esperadas e as determinadas por LA-ICPMS em três folhelhos da USGS, para 6 elementos principais e 22 elementos traços	116
Figura 4.24 -	Repetitividades (DPRs) obtidas na determinação de três folhelhos USGS por LA-ICPMS	116
Figura 4.25 -	Fatores de resposta em LA-ICPMS obtidos com o padrão-alvo SRM 688 (basalto, 1:5) para análise semi-quantitativa com o programa TotalQuant II <sup>®</sup> e sem utilização do padrão interno de In-115. Foram utilizados 26 elementos para o cálculo dos fatores de resposta	117
Figura 4.26 -	Correlação entre as concentrações esperadas e as determinadas por LA-ICPMS no material de referência USGS BCR-2 obtida pelo método TotalQuant II <sup>®</sup> para 6 elementos principais e 11 elementos traços	118
Figura 4.27 -	Correlação entre as concentrações esperadas e as determinadas por LA-ICPMS no material de referência NIST SRM 278 obtida pelo método TotalQuant II <sup>®</sup> para 8 elementos principais e 6 elementos traços	119
Figura 4.28 -	Correlação entre as concentrações esperadas e as determinadas por LA-ICPMS no MR USGS SCo-1, obtida pelo método TotalQuant II <sup>®</sup> , para 7 elementos principais e 9 elementos traços	119
Figura 4.29 -	Repetitividades observadas na determinação de elementos principais e traços em três rochas basálticas da bacia de Campos	120
Figura 4.30 -	Correlação dos resultados de concentração de elementos na faixa de 0 a 300 mg kg <sup>-1</sup> na rocha basáltica b40, determinados neste trabalho por LA-ICPMS e pelo CENPES por SN-ICPMS	121

Figura 4.31 -	Correlação dos resultados de concentração (em $\text{mg kg}^{-1}$ ) para os três basaltos da bacia de Campos analisados neste trabalho por LA-ICPMS, e pelo CENPES por SN-ICPMS	121
Figura 4.32 -	Diagrama logarítmico das concentrações de lantanídeos em rochas basálticas da bacia de Campos e no basalto médio [BAM], normalizadas para o condrito meteorítico [CON]	123

## Lista de tabelas

Tabela 2.1 -	Comparação entre a análise integral (LA-ICPMS) e a microanálise localizada (LAM-ICPMS), adaptado de Günther et al. (1999)	29
Tabela 2.2 -	Repetitividade (%) na medição de razões isotópicas com o emprego de diferentes técnicas, adaptado de Becker (2002a)	32
Tabela 2.3 -	Comparação entre as técnicas de SN-ICPMS e a LA-ICPMS	33
Tabela 2.4 -	Comparação entre os sistemas de ablação a laser Nd:YAG e <i>excimer</i>	39
Tabela 3.1 -	Códigos das rochas-reservatório provenientes da bacia de Campos (RJ)	60
Tabela 3.2 -	Faixas de variação dos parâmetros de otimização da LA-ICPMS de vidro borato de obsidiana NIST SRM 278 (1:5)	67
Tabela 3.3 -	Isótopos e abundância natural dos analitos investigados	69
Tabela 3.4 -	Sobreposição de íons-poliatômicos provenientes dos elementos do fundente (Li, B, O)	69
Tabela 3.5 -	Possíveis interferências espectrais de íons poliatômicos provenientes de elementos principais das rochas	70
Tabela 3.6 -	Parâmetros operacionais e de aquisição de dados na análise quantitativa por LA-ICPMS com gás carreador 100 % Ar ou com mistura de 2 % N <sub>2</sub> e 98 % Ar (valores diferentes indicados com *)	72
Tabela 3.7 -	Parâmetros operacionais e de aquisição de dados na análise semi-quantitativa por LA-ICPMS com o programa TotalQuant II <sup>®</sup>	76
Tabela 3.8 -	Parâmetros operacionais e de aquisição de dados na análise quantitativa por ICP-MS com nebulização de solução	78
Tabela 3.9 -	Isótopos investigados neste trabalho e concentração de elementos no basalto NIST SRM 688	79
Tabela 3.10 -	Isótopos investigados neste trabalho e concentrações de elementos na obsidiana NIST SRM 278	80
Tabela 4.1 -	Recuperação (%) de cinco diferentes elementos no vidro basalto GSJ JB-2 (1:5)	85
Tabela 4.2 -	Otimização da desfocalização (def) para uma taxa de tiros constante de 20 Hz	87
Tabela 4.3 -	Repetitividades de sinais absolutos medidas em duas amostras-alvo (NIST SRM 278 e 688, amostra-fundente 1:5), durante a fase estacionária de ablação	

	(condições de ablação e de medição em ICP-MS, vide Tabela 3.6)	94
Tabela 4.4 -	Intensidades médias e DPR de medições de In-115 em LA-ICPMS no vidro borato (branco), sem e com o emprego de câmara ciclônica	95
Tabela 4.5 -	Correlações entre concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), valor esperado versus SN-ICP-MS, para validação dos padrões de vidro borato. Coeficientes angular (b) e linear (a), de determinação ( $R^2$ ) e padrões que apresentaram valores dispersos	99
Tabela 4.6 -	Valores médios e DP ( $n = 4$ ) de elementos potencialmente voláteis nos alvos de calibração sintetizados, junto com os valores esperados. Determinação por SN-ICP-MS	100
Tabela 4.7 -	Correlações entre as concentrações esperadas e as determinadas por SN-ICP OES para elementos principais nos padrões de vidro borato, coeficientes angular (b), linear (a) e de determinação ( $R^2$ ) e padrões correspondentes a valores dispersos	101
Tabela 4.8 -	Características das curvas analíticas para 41 elementos quantificados neste trabalho por LA-ICPMS: b = coeficiente angular ou sensibilidade; $R^2$ = coeficiente de determinação	105
Tabela 4.9 -	Comparação dos limites de detecção ( $3\sigma$ ) e as concentrações equivalentes ao fundo (BEC), ambos em $\text{mg kg}^{-1}$ , obtidos em LA-ICPMS sem e com uma câmara ciclônica (CC)	107
Tabela 4.10 -	Resultados de concentração e repetitividades (DPR, $n = 3$ ) para a determinação de elementos principais e traços no vidro borato (1:5) do granito NIM-G SARM 1	111
Tabela 4.11 -	Resultados de concentração e repetitividades (DPR, $n = 3$ ) para a determinação de elementos no vidro borato (1:5) do basalto (GSJ, JB-2); valores em $\text{mg kg}^{-1}$ ou %, quando indicado	113
Tabela 4.12 -	Comparação de resultados (em $\text{mg kg}^{-1}$ ) reportados por três laboratórios utilizando técnicas analíticas diferentes (rocha basáltica b40)	122

## GLOSSÁRIO

BEC – Concentração equivalente ao branco (do inglês: *background equivalent concentration*).

EXATIDÃO - Grau de concordância entre o resultado de uma medição e um valor “verdadeiro” do mensurando.

FATOR DE RESPOSTA - É específico para cada elemento, e é calculado a partir da razão entre a intensidade medida e a concentração conhecida, é dependente das condições instrumentais.

ICPMS - Espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado.

ICP OES - Espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado.

LD-3 $\sigma$  – Limite de detecção definido como  $LD = 3 \cdot \sigma / S$ , onde  $\sigma$  é o desvio padrão do branco ( $n = 10$ ), e S é coeficiente angular da curva de calibração do analito (sensibilidade analítica).

LQ - limite de quantificação é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão, normalmente definido como  $LQ = 10 \cdot \sigma / S$ .

MRC - Material de referência certificado (do inglês: *certified reference material*).

PERCENTUAL DE RECUPERAÇÃO.- É a razão entre o percentual da concentração do analito determinado pela metodologia de interesse, e a concentração real conhecida (do inglês: % recovery).

REPETITIVIDADE - É o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas de condições de repetitividade.

ROBUSTEZ - A robustez de um método de ensaio mede a sensibilidade que este apresenta em face de pequenas variações.

TOTALQUANT - Metodologia de quantificação semi-quantitativa utilizada no programa que controla o equipamento de ICPMS (ELAN - PerkinElmer-Sciex ).

VALIDAÇÃO - Comprovação, através do fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos para uma aplicação ou uso específicos pretendidos foram atendidos.