

## 4. Materiais e métodos

### 4.1. Informações gerais

#### 4.1.1. Características dos padrões de vidro borato disponíveis

Leite (2006) descreveu a escolha e o preparo das amostras utilizadas na primeira etapa deste trabalho. As rochas escolhidas apresentam matrizes do tipo silicato. Padrões de vidro borato foram preparados por fusão alcalina com o objetivo de se conseguir alvos homogêneos e com matriz semelhante. Utilizou-se índio (In) como padrão interno, sendo este adicionado antes da fusão da mistura no forno.

Os padrões de calibração foram confeccionados a partir dos materiais de referência certificados: basalto NIST SRM 688 e obsidiana NIST SRM 278. Estas rochas pulverizadas foram misturadas com o fundente e submetidas à fusão alcalina em forno automático (Claisse Fluxy). O fundente utilizado foi uma mistura de tetraborato de lítio e metaborato de lítio (Claisse, puro, 75 %  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 25 %  $\text{LiBO}_2$ ), tendo sido escolhidas as proporções mássicas (1 parte de rocha + x partes de fundente, simbolizado por 1+x ou 1:x) de 1+5, 1+11, 1+23, 1+47. As proporções de 1+47 e 1+95 da obsidiana NIST SRM 278 e a de 1+95 do basalto NIST SRM 688 resultaram em discos opacos que não foram utilizados como padrão, pois se suspeitava das suas homogeneidades pela cristalização e segregação observadas (Fig. 4.1). Padrões e amostras foram utilizados para otimização dos parâmetros do laser, bem como para validar, indiretamente, os padrões preparados neste trabalho.

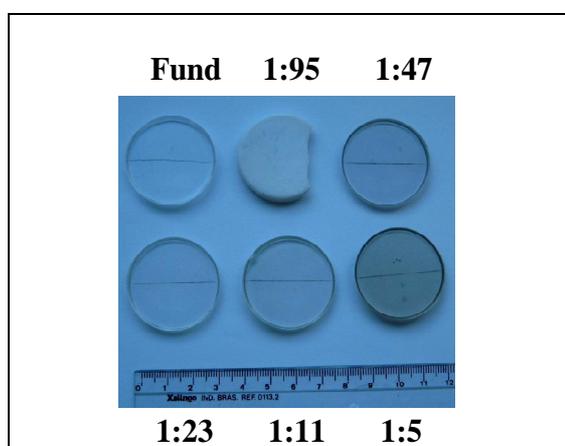


Figura 4.1. Aspecto dos padrões de vidro borato de obsidiana NIST SRM 278 (Leite, 2006).

Da mesma forma, também foram preparados por Leite (2006) outros materiais de referência (todos do *United States Geological Survey*, USGS), tais como: os basaltos BHVO-2 e BIR-1, além do folhelho SCo-1.

Os valores de concentração utilizados como referência foram extraídos do banco de dados GeoReM (Max Planck Institute, 2009). Trata-se de um valioso banco de dados para materiais de referência geológicos e ambientais que contém dados analíticos publicados e valores compilados para concentrações de elementos majoritários e traços, entre outras informações, extraídos de mais de 18.000 análises de quase 3600 publicações sobre cerca de 1900 materiais de referência.

#### 4.1.2. Preparo de novos padrões e amostras

Foram confeccionados novos padrões para aumentar a faixa de concentrações disponíveis, bem como para incluir mais um tipo de rocha (folhelho) na curva de calibração. Para tanto, foram utilizados dois materiais de referência: SGR-1 (folhelho) e BCR-2 (basalto), ambos da USGS. O folhelho SGR-1 é uma amostra proveniente da formação geológica do Rio Green, nos Estados Unidos, sendo uma rocha rica em hidrocarbonetos. O basalto BCR-2 é uma amostra de basalto procedente do Rio Columbia, também nos Estados Unidos.

O preparo dessas duas amostras de rochas foi feito da seguinte maneira: uma quantidade da amostra (previamente seca em estufa a 115°C) foi adicionada à mistura de meta e tetraborato de lítio (Claisse, puro, 67%  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 33%  $\text{LiBO}_2$ ) e fundida em forno automático (Claisse, mod. M4 Fluxer). Foi utilizada esta mistura com proporção de meta- e tetraborato de lítio ligeiramente diferente da utilizada por Leite (2006), uma vez que essa é a proporção que está sendo usada atualmente no Laboratório de Raios-X do CENPES/PETROBRAS. Mantendo-se a mesma mistura, preserva-se a possibilidade de reanalisar alvos já existentes no CENPES, visando à determinação de um número maior de elementos traço, impossíveis de serem determinadas via análise por FRX por causa da menor sensibilidade desta última técnica.

Foram utilizadas as proporções mássicas de 1+11 e 1+23. Adicionalmente foi preparada a proporção de 1+7 da amostra de folhelho SGR-1. Assim, foram preparados 5 (cinco) padrões de vidro borato, além de um branco do fundente

(Fig. 4.2). A massa final (amostra mais fundente) foi fixada em 9 gramas para que todos os discos resultantes tivessem a mesma forma.

Como padrão interno foi utilizado solução do elemento índio ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , em  $\text{HNO}_3$  5%, Merck), adicionada à mistura antes da fusão e levado à secura em estufa a  $85^\circ\text{C}$ , durante duas horas. A concentração final desse elemento nos alvos de vidro borato foi de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Utilizou-se  $100 \text{ }\mu\text{L}$  de solução aquosa de brometo de lítio (2% v/v) como agente antiulectante (*non-wetting*), adicionados imediatamente antes da fusão.



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.

A homogeneidade dos padrões e amostras preparados foi testada pela verificação do sinal do índio ( $m/z = 115$ ) amostrado por LA-ICPMS em diferentes pontos do alvo e com a distribuição dos sinais relativos ( $I_{Me} / I_{In}$ ) de nióbio (Nb), lantânio (La) e cério (Ce), elementos refratários, com maior tendência para segregação, e de estrôncio (Sr) com esperada melhor distribuição pelo vidro borato.

Também foi feito um estudo sobre a possibilidade de se montar uma curva de calibração a partir da adição de soluções com os elementos de interesse, além do padrão interno (In), sobre o fundente utilizado. Antes de se realizar a fusão, a mistura (fundente mais solução aquosa contendo os analitos) foi levada à secura por duas horas, com o objetivo de se evitar a projeção de material e, conseqüentemente, a perda de elementos durante a fusão. A solução multielementar utilizada para o preparo desses padrões foi feita a partir de soluções monoelementares com  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  de cada elemento ( $\text{HNO}_3$  5%, Merck), sendo calculados os volumes adicionados para concentrações finais

conforme Tabela 4.1. Assim, utilizando volumes entre 0,25 a 2,00 mL, foram preparados padrões com concentrações entre 0,5 a 4,0 mg kg<sup>-1</sup>, 1,0 a 8,0 mg kg<sup>-1</sup> ou 5,0 a 40 mg kg<sup>-1</sup> (Fig. 4.3). O volume total adicionado foi mantido constante com a adição de água para um volume final de 3,0 mL (solução multielementar, padrão interno e água).

Tabela 4.1. Solução multielementar para preparo de padrões.

Solução monoelementar	Concentrações				
	20 mg/L		40 mg/L	100 mg/L	
elementos	Co	Nd	Sb	Gd	Sr
	Er	Pr	Sc	Zn	Cr
	Eu	Sm	Tb	Ni	
	Ho	Sr	Tm	V	
	La	Dy	Yb	Zr	
	Nb	Hf			

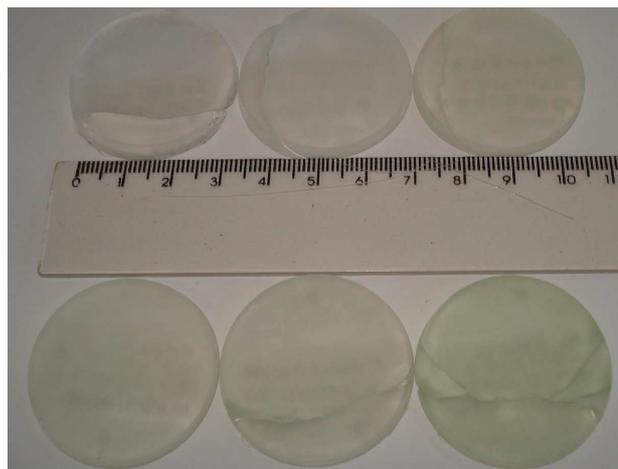


Figura 4.3. Aspecto dos alvos de vidro borato dos padrões preparados a partir de solução aquosa.

Foi analisada a composição de três amostras de folhelhos provenientes da exploração de petróleo na Bacia de Campos denominadas 700343, 700344 e 700346. Essas amostras, finamente pulverizadas, foram preparadas na proporção de 1+8 com o fundente, sendo adicionada a solução de In 1.000 mg L<sup>-1</sup> e levada a secura em estufa a 85°C (2 horas) antes da fusão (Fig. 4.4).

Pedaços das pastilhas, tanto dos materiais de referência utilizados (BCR-2 e SGR-1), quanto das amostras de campo (700343, 700344 e 700346) foram

solubilizadas com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  ultrapuro), convenientemente diluídas e analisadas por SN ICPMS.

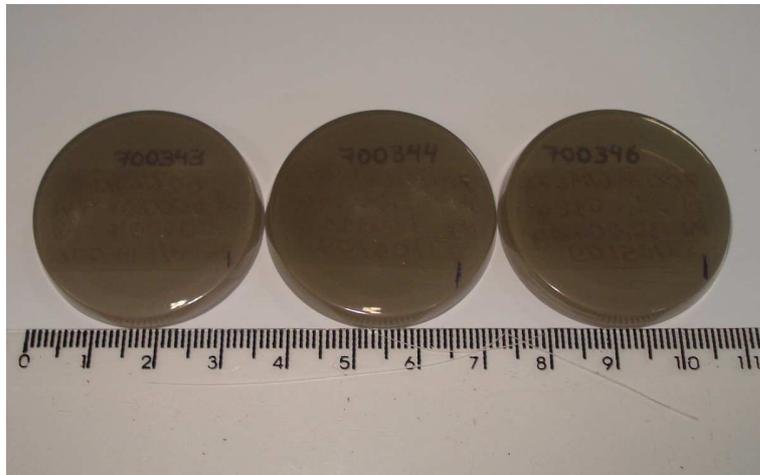


Figura 4.4. Aspecto dos alvos de vidro borato das amostras de campo analisadas nesse trabalho.

#### 4.1.3. Equipamentos utilizados

As amostras e padrões foram pesados em balança analítica (modelo AX205, marca Metler Toledo) e preparados com uma etapa de secagem prévia em estufa (mod. 5, marca Icamo) e foram fundidas no forno modelo M4 Fluxer, da marca Claisse. A etapa de medida foi realizada empregando-se o sistema de ablação a laser CETAC LSX-100 acoplado a um espectrômetro ICPMS PerkinElmer-Sciex ELAN 6000 (Figuras 4.5 e 4.6). Foram utilizados tubos plásticos com revestimento interno de Teflon® e com diâmetro interno de 3,5 mm para conexão da câmara de ablação ao tubo injetor da tocha (ver Figura 4.7).

Para verificação da energia de saída do laser foi utilizado um medidor de energia modelo EM 400 da marca Molelectron. Para medição e controle das vazões de gases foram utilizados os próprios controladores (*mass flow controller*) do ICPMS ELAN 6000 e, quando utilizado hélio ou nitrogênio, um controlador externo 246C (mod. *Single Channel* da MKS) para vazões de até  $2000 \text{ mL min}^{-1}$  foi empregado. Este controlador possui um ajuste que deve ser feito de acordo com a condutividade térmica do gás utilizado, utilizando valores fornecidos pelo próprio fabricante.



Figura 4.5. Laser Cetac LSX 100 e ICPMS ELAN 6000 (PerkinElmer-Sciex) no Laboratório da PUC-Rio e utilizados neste trabalho.



Figura 4.6. Detalhes da câmara de ablação mostrando ainda as válvulas de entrada de gases (V1 = purga, V2 = carreador).



Figura 4.7. Conexão da saída do laser para o tubo injetor do ICPMS.

## 4.2. Estudo de parâmetros básicos do laser e do ICPMS

### 4.2.1. Otimização diária dos parâmetros do ICPMS

O desempenho do espectrômetro ELAN 6000 foi otimizado diariamente em relação aos parâmetros potencial da lente, ajuste automático da lente (*auto lens*) e desempenho diário (alinhamento, intensidade do sinal de Rh, razão de óxidos  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$  e de íons bivalentes  $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$ ) utilizando-se uma solução aquosa contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ce, Mg, Rh, Pb, Be, In, Co e U. As condições mínimas de trabalho estão resumidas na Tabela 4.2. Escolheu-se a potência de radiofrequência (RF) do ICP de 1250 W, as vazões de argônio do gás de plasma de  $15 \text{ L min}^{-1}$ , do gás auxiliar de  $1,0 \text{ L min}^{-1}$  e a do gás de nebulização (nebulizador Meinhard com câmara ciclônica) entre  $0,90$  a  $1,15 \text{ L min}^{-1}$ , modo do detector *dual* (analógico e *pulse*). Dessa forma a medida pode ser feita desde contagens mais baixas (próximas de zero) até às da ordem de  $10^6$  cps.

Tabela 4.2. Parâmetros testados na otimização diária do ICPMS.

Parâmetro testado	Condições mínimas
Mg – 24	> 20.000 cps
Rh – 103	> 150.000 cps
Background - 220	< 30 cps
Pb – 208	> 100.000 cps
$\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$	< 0,03
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$	< 0,03

### 4.2.2. Verificação da energia de saída e focalização do laser

O equipamento de ablação a laser utilizado possui laser do tipo Nd:YAG de 266 nm. No nível de energia mais alto, segundo o manual do fabricante, a energia do pulso é de 3,8 mJ. Esse valor de saída bem como de toda escala (de 1 a 20) foi verificado através de um medidor de energia acoplado diretamente no laser.

Foi otimizada a focalização do laser, acompanhando-se o sinal (intensidade, em *counts per second* - cps) de alguns elementos com a variação da desfocalização de 800 a 1800  $\mu\text{m}$ . Esses experimentos foram realizados com o laser no modo de varredura, com velocidade de  $100 \mu\text{m s}^{-1}$ , com uma taxa de

disparos de 20 Hz. As condições utilizadas no ICPMS foram as mesmas do item 4.2.1.

### 4.2.3. Escolha dos gases utilizados no processo de ablação e influência destes no plasma de argônio

Foram testados como gases carreadores, ou seja, inseridos diretamente na câmara de ablação, argônio puro, misturas de hélio e argônio, misturas de nitrogênio e argônio e hélio puro sendo introduzido argônio após a câmara de ablação como gás de complementação (*make-up*) conforme esquematizado na Tabela 4.3. O efeito foi observado a partir da medição dos sinais obtidos no ICPMS para os elementos selecionados.

Tabela 4.3. Experimentos com gases carreadores.

Gás carreador	Vazão (L min <sup>-1</sup> )	Gás <i>make-up</i>	Vazão (L min <sup>-1</sup> )
Ar	0,90 – 1,20	-	-
He – Ar	Ar: 1,00 – 1,20 He: 0 – 0,20	-	-
N <sub>2</sub> – Ar	N <sub>2</sub> : 0,02 – 0,04 Ar: 1,06 – 1,08	-	-
He	0 – 1,40	Ar	1,0

A injeção de um segundo gás foi feita a partir de um dispositivo “Y”, colocado antes da câmara de ablação no caso do uso de mistura de gases como carreador ou após a câmara, quando utilizando o hélio puro como gás carreador (Figura 4.8). O controle e medição de vazão do segundo gás foram feitos pelo controlador de fluxo de massa 246C (0-2.000 mL) da MKS.

O efeito desses gases sobre o plasma de argônio (ICP) foi verificado a partir da nebulização de uma solução aquosa contendo 10 µg L<sup>-1</sup> de Ba, Ce, Mg, Rh, Pb, Be, In, Co e U, utilizando as misturas Ar-He e Ar-N<sub>2</sub> e observando-se os sinais desses elementos por ICPMS (Tabela 4.4).

A injeção do segundo gás foi feita a partir de um dispositivo “Y”, colocado antes da câmara de nebulização. O controle e medição de vazão do segundo gás foram feitos pelo dispositivo 246C da MKS.

Tabela 4.4. Misturas e vazões utilizadas no estudo dos efeitos de He e N<sub>2</sub> na ionização dos elementos no ICPMS.

Gás de “nebulização” (N)	Vazão N (L min <sup>-1</sup> )
Ar - He	Ar : 0,40 – 1,00
	He: 0 – 0,60
N <sub>2</sub> - Ar	N <sub>2</sub> : 0 – 0,20
	Ar: 0,90 – 1,10

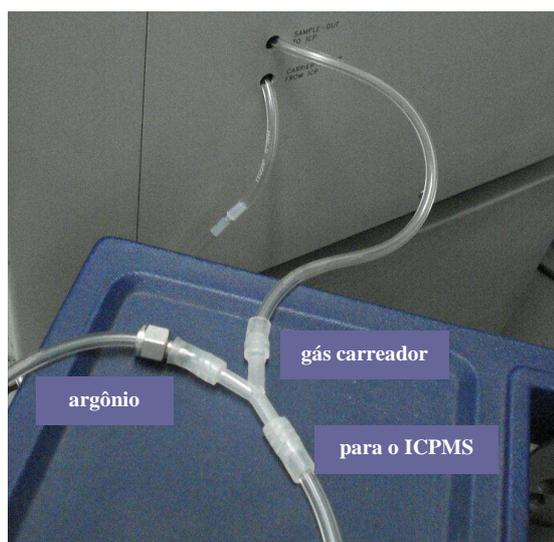


Figura 4.8. Esquema utilizado para introdução de gases em LA-ICPMS.

#### 4.2.4. Influência da potência utilizada no plasma no sinal analítico e de parâmetros do laser no fracionamento elementar

Uma vez que a introdução de hélio altera as características físicas do plasma (condutividade, energia de ionização, etc.), foi realizado um estudo sobre a influência da potência de radiofrequência (RF) utilizada para manter o plasma de argônio, como forma de verificar se há ganho de sinal para compensar a influência da adição de hélio nesse sistema. Assim, a potência de RF foi variada de 950 a 1550 W. O efeito foi medido a partir da ablação de um padrão e da medição dos sinais de elementos selecionados.

O fracionamento elementar foi pesquisado pelo acompanhamento de intensidades de sinal *versus* tempo de ablação, durante ablação por varredura (100  $\mu\text{m s}^{-1}$ ). A frequência de disparos do laser utilizada foi de 20 Hz, a energia do laser de 2,3 mJ e a desfocalização de 1400  $\mu\text{m}$ . O gás carreador utilizado foi o hélio (0,60 L min<sup>-1</sup>), o gás *make-up* argônio (1,00 L min<sup>-1</sup>), a potência RF do ICP

de 1250 W, as vazões do Ar do plasma de 15 L min<sup>-1</sup>, do auxiliar de 1,0 L min<sup>-1</sup>, modo do detector *dual* (analógico e *pulse*).

Também foi pesquisada a influência da frequência de disparos e da velocidade de varredura (*scan*), sendo o efeito verificado pela intensidade, bem como dos desvios entre os sinais obtidos para alguns elementos.

#### **4.2.5. Levantamento das características de desempenho da técnica de LA-ICPMS para análises de rochas nas condições otimizadas**

Nesse tópico estão descritos os procedimentos de verificação das condições analíticas após a otimização (estabelecida pelos experimentos dos itens 4.2.1 a 4.2.4 e resumidas na Tabela 4.5). Para tanto, foram utilizados os padrões de vidro borato preparados conforme descrito no item 4.1.1.

Foram feitas curvas analíticas utilizando sete padrões de vidro borato preparados a partir do basalto NIST SRM 688 e de obsidiana NIST SRM 278 (Leite, 2006) sendo determinados 20 elementos (Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Sr, Y, Nb, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Lu, Ta, Th, U), com o uso de In como padrão interno e utilizando argônio como gás carreador adicionado diretamente na câmara de ablação (1 L min<sup>-1</sup>) com o objetivo de verificar as condições gerais do sistema, bem como levantar dados para comparação com as condições otimizadas usando hélio puro como gás carreador e argônio como gás de *make up*.

Num segundo momento, utilizando os mesmos pontos, foram levantadas curvas analíticas de 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), empregando-se sinais relativos ao In e utilizando as condições analíticas da Tabela 4.5.

Calculou-se o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o coeficiente angular (b) pelo método dos mínimos quadrados para cada curva de calibração montada a partir da intensidade relativa ao isótopo 115 do índio (utilizado como padrão interno) *versus* concentração.

Tabela 4.5. Condições otimizadas para o sistema LA-ICPMS.

Parâmetro	Condição otimizada
<i>Sistema de ablação a laser</i>	
Comprimento de onda	266 nm
Modo de operação	Q-comutado
Tipo de amostragem	Varredura
Energia	2,3 mJ
Taxa de tiros	20 Hz
Velocidade de varredura	100 $\mu\text{m s}^{-1}$
Desfocalização	1400 $\mu\text{m}$
<i>ICPMS</i>	
Potência de RF	1250 W
Vazão de gás – argônio	plasma 15,0 L $\text{min}^{-1}$ auxiliar 1,00 L $\text{min}^{-1}$ make up 1,000 L $\text{min}^{-1}$
Vazão de gás – hélio	carreador 0,600 L $\text{min}^{-1}$
Tempo de espera	15 s
Tempo de medida	30 s
Número de replicatas	15

Os limites de detecção e quantificação foram calculados a partir das fórmulas:

$$LD = \frac{3 * s}{b} \quad \text{e} \quad LQ = \frac{10 * s}{b}$$

onde,

LD: limite de detecção;

LQ: limite de quantificação;

s: desvio-padrão para as medidas do branco (n=10) para o elemento de interesse;

b: coeficiente angular para o elemento de interesse.

As concentrações equivalentes ao fundo (BEC) foram calculadas a partir da seguinte relação:

$$BEC = \frac{x_B}{b}$$

onde,

BEC: concentração equivalente ao branco;

$x_B$ : média de medidas do branco para o elemento de interesse;

$b$ : coeficiente angular para o elemento de interesse.

A exatidão do método, que pode ser definida como “a concordância entre o resultado do ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro” (Inmetro, 2007), foi verificada através da quantificação de materiais de referência certificados (MRC) USGS BIR-1 e BHVO-2 (basaltos) e SCo-1 (folhelho) a partir da curva analítica utilizada, e expressado como erro relativo segundo a seguinte expressão:

$$ER = \frac{X_{lab} - X_V}{X_V} * 100$$

onde,

$X_{lab}$ : média aritmética do valor obtido experimentalmente;

$X_V$ : valor certificado do MRC.

A precisão do método foi analisada em termos de repetitividade, ou seja, a partir da dispersão dos resultados obtidos sob o mesmo procedimento de medição, o mesmo observador, o mesmo instrumento utilizado sob as mesmas condições, com repetições em curto espaço de tempo. Sendo a calibração um fator crítico para LA-ICPMS, a análise estatística da incerteza foi feita utilizando-se o desvio padrão residual (DPR) das curvas de calibração dos elementos quantificados, através das fórmulas (Miller&Miller, 1993):

$$S_{xc} = \frac{S_{y/x}}{b} * \left[ \frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x - \bar{x})^2} \right]^{1/2}$$

onde,

$x$ : concentração do elemento;

$y$ : sinal do elemento;

$x_c$ : concentração do elemento na amostra;

$S_{xc}$ : desvio-padrão de  $x_c$ ;

$b$ : coeficiente angular da curva de calibração do elemento;

$m$ : número de replicatas em cada ponto da curva de calibração. Neste trabalho,  $m = 10$ ;

$n$ : número de pontos da curva de calibração. Neste trabalho,  $n = 5$ ;

$y_0$ : valor de  $y$  no qual a concentração  $x_c$  é determinada;

$S_{y/x}$ : expressão calculada pela fórmula  $\sqrt{\sum (y_i - \hat{y})^2 / (n-2)}$

A incerteza na concentração dos elementos determinados nas amostras pode ser calculada conforme a seguinte expressão:

$$C_{amostra} = c_{lida} \pm t * \frac{S_{xc}}{\sqrt{n}}$$

onde,

$C_{amostra}$ : concentração do elemento na amostra +/- incerteza;

$c_{lida}$ : concentração do elemento na amostra obtida a partir de curva de calibração;

$t$ : valor  $t$  de Student. Neste trabalho  $t = 3,182$  para um nível de confiança de 95% e 3 graus de liberdade;

$S_{xc}$ : desvio-padrão de  $x_c$ ;

$n$ : número de pontos da curva de calibração.

#### **4.2.6. Construção de novas curvas de calibração com materiais de referência e a partir de soluções aquosas**

Os padrões (alvo composto da rocha fundida em vidro borato) preparados conforme descrito no item 4.1.2. (materiais de referência certificados USGS folhelho SGR-1 e basalto BCR-2) foram analisados por LA-ICPMS. As condições utilizadas para quantificação por LA-ICPMS foram as descritas na Tabela 4.5. Os resultados (curvas de calibração montadas pelo método dos mínimos quadrados) foram comparados com a curva de calibração anteriormente preparada, obtida sob as mesmas condições (coeficientes angulares, lineares e de determinação).

Os padrões preparados a partir de solução aquosa foram medidos por LA-ICPMS sob as condições da Tabela 4.5 e tiveram seus resultados comparados contra as curvas de calibração feitas com MRC, obtidas no mesmo dia.

#### 4.2.7. Análises de rochas da área de estudo

As amostras de folhelhos (700343, 700344 e 700346) foram preparadas com a mesma mistura de meta- e tetraborato de lítio utilizado no preparo dos padrões, na proporção de 1+8 (1 g de amostra e 8 g de fundente), e analisadas por LA-ICPMS. Pequenos fragmentos destes alvos foram também solubilizados em ácido nítrico 65% suprapuro (2,5 mL) e as soluções resultantes convenientemente diluídas (volume final 50 mL) para medida por SN ICPMS. Para verificação da exatidão dessa metodologia, o mesmo procedimento foi aplicado para as amostras USGS SGR-1 (folhelho) e BCR-2 (basalto).

Para a análise feita por LA-ICPMS, as condições utilizadas no laser e no ICPMS são as mesmas descritas na Tabela 4.5. Para SN ICPMS, as condições do ICPMS foram: potência do plasma 1150 W; vazões de argônio - plasma 15 L min<sup>-1</sup>, auxiliar 1 L min<sup>-1</sup>, nebulizador 0,9 L min<sup>-1</sup>; tempo de aquisição dos sinais 45 s, 5 replicatas.

O equipamento utilizado dispõe em seu software da opção de se realizar uma análise semiquantitativa das amostras de interesse (TotalQuant®). Trata-se de um procedimento rápido que requer o uso de apenas um padrão de concentração conhecida, além de um branco de análise. É baseado na atualização dos fatores de resposta (“cps/concentração do padrão”) para as massas de interesse a partir da concentração do padrão utilizado para calibração. Os elementos que não estão presentes no padrão têm seus fatores de resposta calculados por interpolação a partir das massas próximas. A incerteza esperada é de cerca de 20% a 25%, podendo se aproximar de cerca de 10% quando são utilizados muitos elementos (mais de 40) na solução de calibração, minimizando assim as incertezas na interpolação. Para uma comparação rápida dos resultados obtidos, a análise por SN ICPMS foi realizada desse modo.

Também foram feitas análises semiquantitativas das amostras de interesse por LA-ICPMS utilizando-se o padrão 1+5 do basalto SRM 688 para reajuste de fatores de resposta. Foram testados os materiais de referência USGS BIR-1 (basalto) e SCo-1 (folhelho) para verificação da exatidão e repetitividade desse tipo de calibração.