

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação e características dos padrões de vidro borato

Obtiveram-se alvos transparentes na forma de discos, os quais apresentavam a face inferior, que esteve em contato com o molde, mais rugosa e menos espelhada do que a face superior. Este aparente “defeito” se mostrou uma vantagem, pois a superfície inferior dos alvos era menos refletora e proporcionava, assim, melhor interação com o laser e, por isso, foi a escolhida para a ablação.

Investigou-se a intensidade de sinal do padrão interno (PI) de $^{115}\text{In}^+$ pelo monitoramento em pontos estrategicamente localizados de cada disco, para verificar a homogeneidade de distribuição do mesmo. A Figura 4.1 exemplifica a distribuição típica do In nos alvos preparados pelo vidro borato da obsidiana NIST SRM 278.

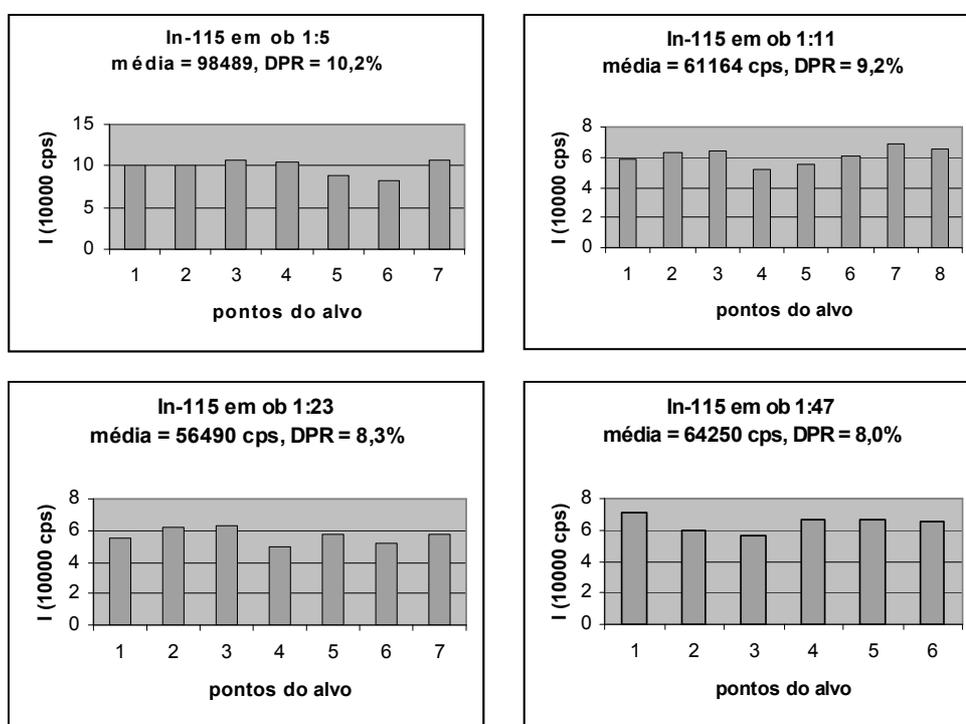


Figura 4.1 – Sinal absoluto de In-115 em pontos de diferentes alvos da obsidiana NIST SRM 278 (ob) com proporção mássica (rocha:fundente) variada .

Num mesmo alvo, a “inhomogeneidade” (heterogeneidade, ou falta de homogeneidade) expressa como DPR da média dos 6 a 8 pontos (cada um deles 3 vezes medido), variava entre 8 % e 10 %. Resultados semelhantes foram obtidos para as amostras de basalto. Este DPR é semelhante à própria repetitividade observada em medições por LA-ICPMS (quando não se utiliza padronização interna) e, por isso, a distribuição do índio nos alvos pode ser considerada como homogênea.

Semelhantemente, a homogeneidade da distribuição foi verificada para Sr (elemento considerado de comportamento “conservador”), e para Nb, La e Ce (elementos refratários com maior tendência para segregação), utilizando-se para estes elementos os seus sinais normalizados pelo padrão interno (In). Como era de se esperar, a padronização interna resultou em DPRs menores (Figura 4.2), tanto para basalto, quanto para obsidiana. Os menores DPRs foram obtidos para a proporção rocha:fundente de 1:5 (< 5 %), e os maiores para a razão 1:47 (12 %). A amostra do basalto 1:47 cristalizou (vide Figura 3.1) e, por isso, não foi incluída neste teste. Uma exceção é o elemento Nb que apresentou desvio padrão alto (no basalto) mesmo na amostra mais concentrada (1:5), indicando, possivelmente, distribuição menos homogênea.

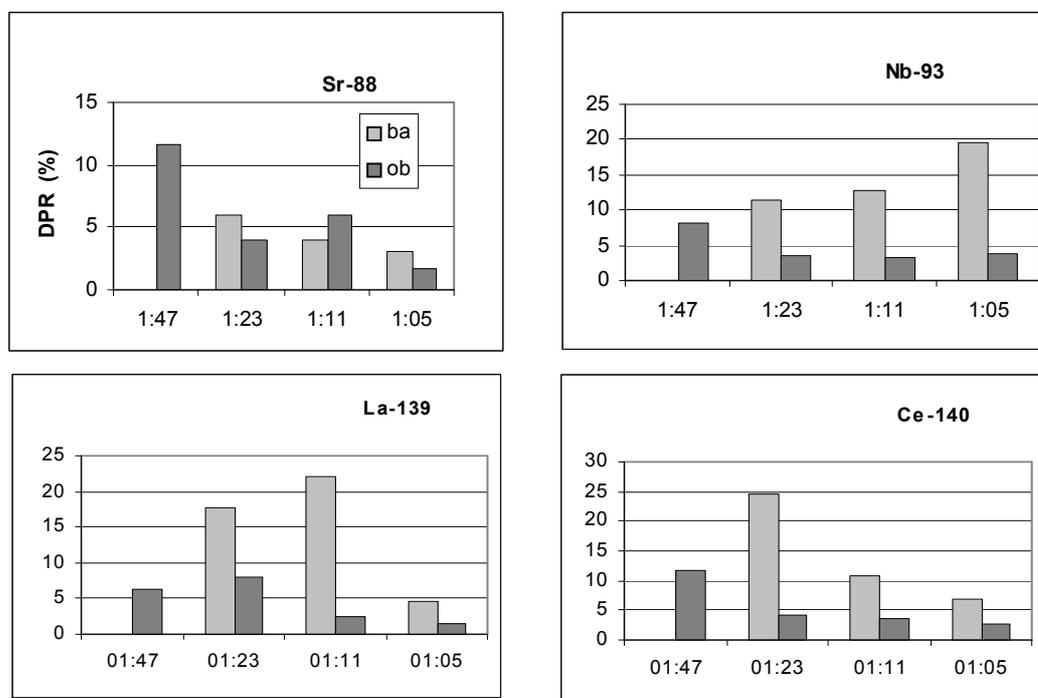


Figura 4.2 – DPR (%) das intensidades de quatro elementos, normalizadas para In-115, nos padrões-alvo de vidros borato, com proporções mássicas (rocha:fundente) diferentes, de basalto NIST SRM 688 (ba) e da obsidiana NIST SRM 278 (ob).

Os sinais produzidos em LA-ICPMS não são muito repetitivos. Portanto, torna-se difícil um estudo da influência do tipo de rocha na distribuição dos elementos. Observa-se que a homogeneidade é melhor nos vidros obtidos da obsidiana, em comparação com o basalto; além disso, o grau de diluição amostra:fundente influencia na estatística de contagem, resultando em maior DPR para os alvos de menor concentração dos elementos traços (1:47). O emprego de um número maior de amostragem por alvo (n) e uma análise estatística mais adequada poderiam evidenciar diferenças significativas entre o basalto e a obsidiana.

Uma outra avaliação importante para o uso dos alvos como padrões de calibração é sobre a possibilidade da perda de “elementos voláteis” durante a fusão da mistura meta/tetraborato, em que o fundente (e a rocha dissolvida) podem atingir temperaturas de até 1.100 °C. Fragmentos do alvo GSJ basalto JB-2, foram dissolvidos em HNO₃ e as soluções, após diluição adequada, analisadas por ICP-MS. Este alvo com uma proporção rocha:fundente de 1:5 foi escolhido por apresentar concentração relativamente alta de elementos voláteis. A Tabela 4.1 apresenta o percentual de recuperação de alguns elementos supostamente voláteis, mostrando que, dentro da incerteza da própria metodologia analítica, o processo de fusão não resulta em perda significativa desses. Informações mais completas sobre a composição efetiva dos alvos-padrão, incluindo os elementos potencialmente voláteis, serão apresentadas posteriormente (Seção 4.4).

Tabela 4.1 - Recuperação de cinco diferentes elementos no vidro basalto GSJ JB-2 (1:5).

Elemento	Valor certificado (mg kg ⁻¹)	SN-ICPMS (mg kg ⁻¹ ; n = 3)	Recuperação (%)
As	2,87	2,95 ± 0,17	97 -109
Ga	17,0	18,8 ± 0,7	106 – 115
Zn	110	106 ± 8	89 – 104
In	0,094 + 100*	98,0 ± 4,0	94 – 102
Pb	5,36	5,15 ± 0,23	97 – 100

* adicionado como padrão interno

4.2

Otimizações do desempenho do espectrômetro e dos parâmetros de ablação

Regularmente, o desempenho do espectrômetro Elan 5000 ICPMS foi otimizado em relação à profundidade de amostragem, alinhamento tocha-amostrador, vazão dos gases, e formação de óxidos (MeO^+) e íons bivalentes (Me^{++}), utilizando-se uma solução aquosa mista contendo Mg, Rh, Ba e Ce com $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada elemento. Escolheu-se a potência RF do ICP de 1200 W, as vazões do Ar do plasma de $15,0 \text{ L min}^{-1}$, do auxiliar de $1,000 \text{ L min}^{-1}$ e a de nebulização (nebulizador Meinhard com câmara ciclônica) de $0,800$ a $0,900 \text{ L min}^{-1}$. Nestas condições, as intensidades de Rh-103 e de Mg-24 foram de cerca de 60.000 cps e 23.000 cps, sendo obtidas razões de CeO^+/Ce^+ e $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$ de 2,44 % e 1,90 %, respectivamente. Os dados mostram que o instrumento encontra-se ainda em excelente estado para medição, apesar do seu uso contínuo desde junho de 1993. Instrumentos mais recentes, que tem o seu sistema de focalização alterado de quatro lentes (Elan 5000) para uma “lente única”, possuem sensibilidade cerca de 10 vezes maior e, por isso, melhorariam as características de desempenho analítico apresentados no decorrer deste trabalho, pelo mesmo fator. Entretanto, esses instrumentos de última geração são muito mais sensíveis à contaminação desta “lente única” (efeito crítico em LA-ICPMS), requerendo limpeza constante, o que não é o caso do Elan 5000.

Em seguida, testou-se a ablação a laser empregando alvo de vidro verde comum, enriquecido com Sr e La (Pereira, 2000). As condições iniciais do sistema de ablação a laser Cetac LSX-100 foram: nível de energia = 12, velocidade de varredura = $30 \mu\text{m s}^{-1}$, desfocalização = $100 \mu\text{m}$, taxa de tiros = 20 Hz, e distância entre linhas = $50 \mu\text{m}$. No modo quantitativo do Elan 5000 ICPMS, otimizou-se a taxa de tiros com a desfocalização mantida constante em $100 \mu\text{m}$. O objetivo foi minimizar os desvios padrões relativos (DPR) e maximizar as intensidades.

Na Figura 4.3 está apresentada para quatro analitos a variação da porcentagem do sinal maior (PSM) obtida com a taxa de tiros (PSM: normalização pela intensidade obtida na taxa maior de tiros possíveis com o instrumento utilizada, 20 Hz). Escolheu-se a taxa de tiros de 20 Hz, e em seguida, procedeu-se

com a investigação da desfocalização ótima. A princípio, o aumento deste parâmetro, incrementa a massa de material ablacionada do alvo, o que é desejável neste trabalho, pois se pretende realizar uma análise integral e não uma micro-análise, onde a resolução lateral é importante. Foi escolhida uma distância de desfocalização de 1000 μm para a continuação deste trabalho, a qual, em geral, resultou na medição de intensidades mais repetitivas.

Verificou-se, em testes preliminares, que a adição de N_2 ao gás carreador Ar causou um aumento das intensidades analíticas. Houve necessidade de aumentar a potência de RF do ICP de 1200 W para 1400 W, de modo a sustentar o plasma, pois o aumento da concentração de N_2 modificava a impedância e energia do mesmo, resultando em freqüentes extinções.

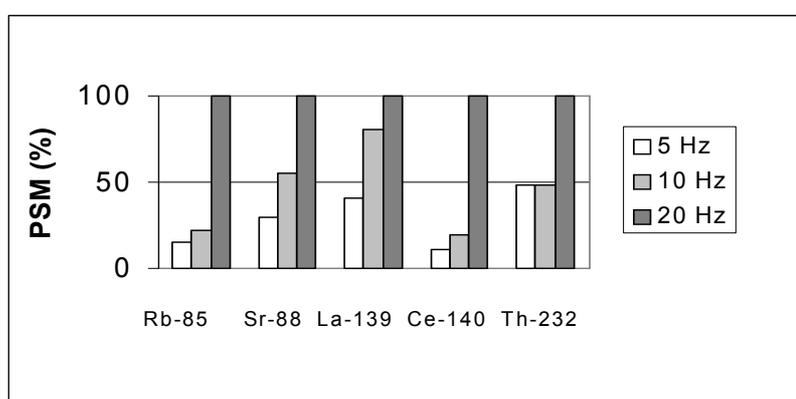


Figura 4.3 - Efeito da variação da taxa de tiros sobre a porcentagem do sinal maior (PSM).

Tabela 4.2 – Otimização da desfocalização (def) para uma taxa de tiros de 20 Hz.

Rb-85			Sr-88		
def (μm)	PSM (%)	DPR (%)	def (μm)	PSM (%)	DPR (%)
0	56,0	17,8	0	80,8	7,1
100	70,4	30,0	100	75,6	8,76
200	67,1	14,1	200	75,0	10,4
500	77,8	15,6	500	82,3	9,1
1.000	98,8	2,5	1.000	93,5	0,96
1.500	100	29,5	1.500	100	5,84
La-139			Ce-140		
def (μm)	PSM (%)	DPR (%)	def (μm)	PSM (%)	DPR (%)
0	66,7	19,3	0	73,4	23,0
100	71,6	4,1	100	79,5	9,9
200	78,3	16,2	200	68,1	17,1
500	85,8	16,7	500	78,4	8,0
1.000	89,1	13,1	1.000	100	8,7
1.500	100	6,5	1.500	96,7	13,0

Nos testes anteriores não foi conectada uma câmara ciclônica (CC) antes da tocha do ICP; pois, pretendia-se apenas otimizar a obtenção do aerossol por ablação a laser. Em seguida, otimizou-se a vazão do gás carreador de 100 % Ar na potência de RF de 1400 W, com câmara ciclônica acoplada antes da tocha. O acompanhamento das intensidades absolutas de sinal de Rb-85, Sr-88 e La-139 no padrão de vidro borato (1:5) da obsidiana NIST SRM 278, indicou que a vazão ótima está na faixa 0,8-1,3 L min⁻¹, dependendo do elemento (Figura 4.4). Foi utilizada uma vazão de compromisso de 0,90 L min⁻¹ para as medições com argônio puro.

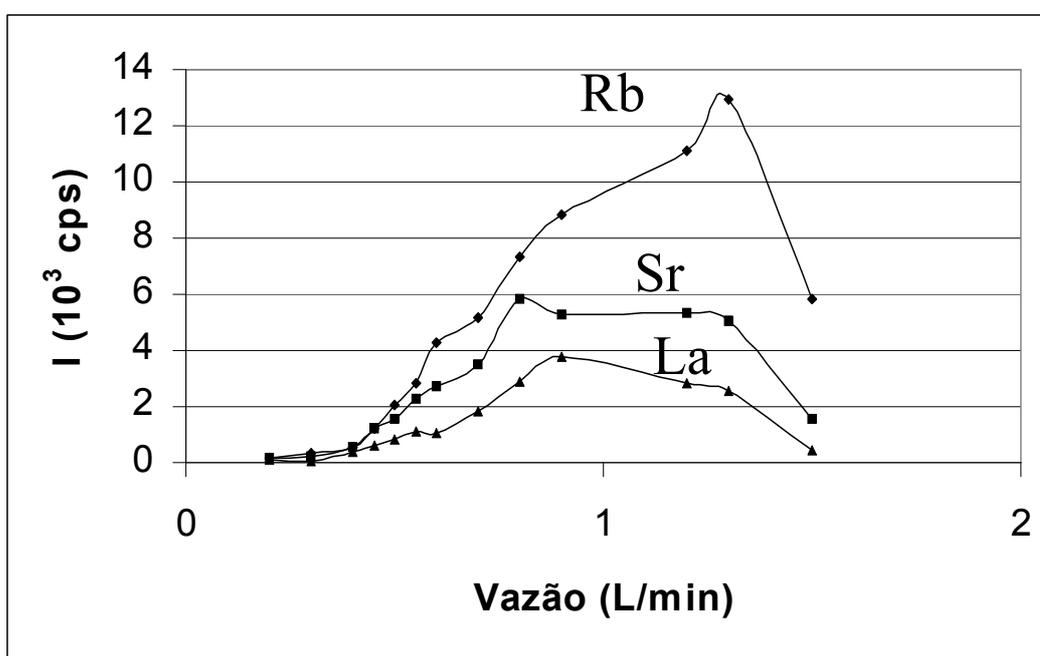


Figura 4.4 – Intensidades absolutas do sinal de três analitos versus vazão de gás carreador (100 % Ar) empregando potência de radiofrequência do ICP de 1400 W.

O emprego da mistura (2 % N₂ e 98 % Ar) como gás carreador modifica esta otimização, resultando em vazão do gás carreador ótima na faixa de 0,50-0,75 L min⁻¹ (Figura 4.5). O acompanhamento do sinal de In-115 e dos analitos citados resultou numa vazão-compromisso do gás carreador de 0,55 L min⁻¹ (Figura 4.5), embora o ponto máximo na curva do La-139 esteja próximo de 0,70 L min⁻¹ e para os outros dois elementos (Rb e Sr) esta vazão foi semelhante (Figura 4.6).

A otimização da composição do gás carreador foi feita para a vazão total de gás carreador constante de $0,55 \text{ L min}^{-1}$, e potência de RF de 1400 W, com uma câmara ciclônica na entrada da tocha (Figuras 4.7 e 4.8). O ganho de sinal, com relação a 100 % Ar, foi máximo na faixa de 1,5-5,0 % de N_2 (Figura 4.7). Portanto, para a continuação deste trabalho, a proporção do N_2 foi fixada em 2 %.

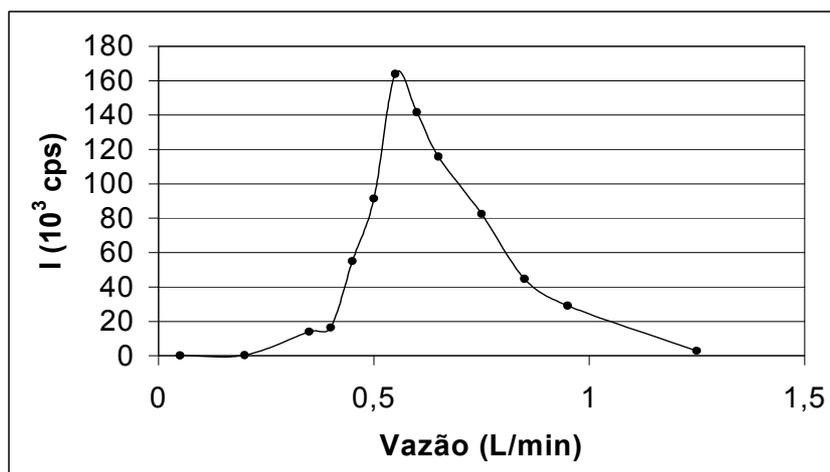


Figura 4.5 - Intensidade absoluta do sinal de In-115 (PI) versus vazão de gás carreador (2 % N_2 , 98 % Ar; potência RF: 1.400 W).

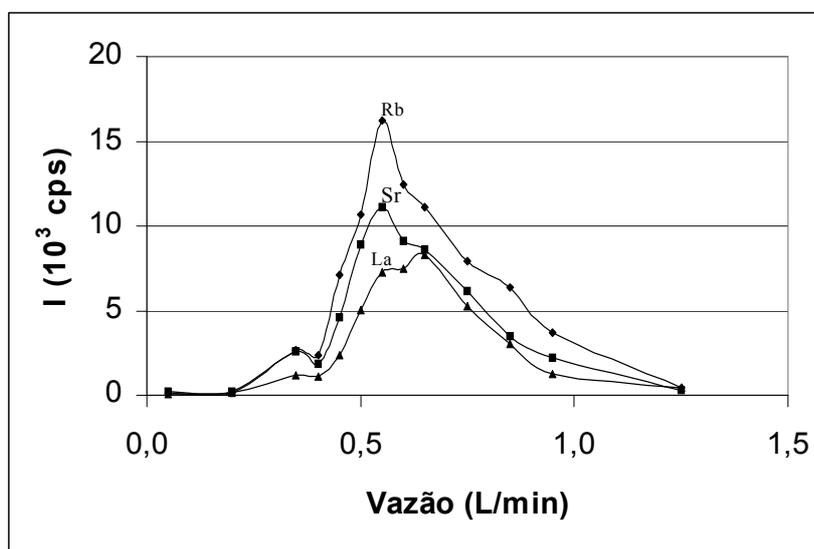


Figura 4.6 - Intensidades absolutas dos sinais de Rb-85, Sr-88 e La-139 em função da vazão do gás carreador (2 % N_2 , 98 % Ar; potência RF: 1.400 W).

Comparando-se as intensidades absolutas de Rb-85, Sr-88 e La-139, obtidas em condições otimizadas de argônio puro (vazão 0,90 L min⁻¹) com as medidas da mistura de nitrogênio-argônio, verifica-se um ganho efetivo de intensidade de cerca de 80 % no último caso, para a mistura de 2 % de N₂ e 98 % de Ar (Figura 4.7).

A razão deste ganho de intensidade ainda não é bem entendida, e há dois modelos que tentam explicar esta ocorrência. O primeiro considera que a adição de nitrogênio atua no microplasma, formado em cima da superfície do alvo durante a incidência dos raios laser. Conforme o segundo modelo, o fenômeno decorre do processo de ionização dos analitos no plasma de ICP. Os dois modelos estão sendo discutidos na literatura, entretanto, não há ainda uma explicação definitiva.

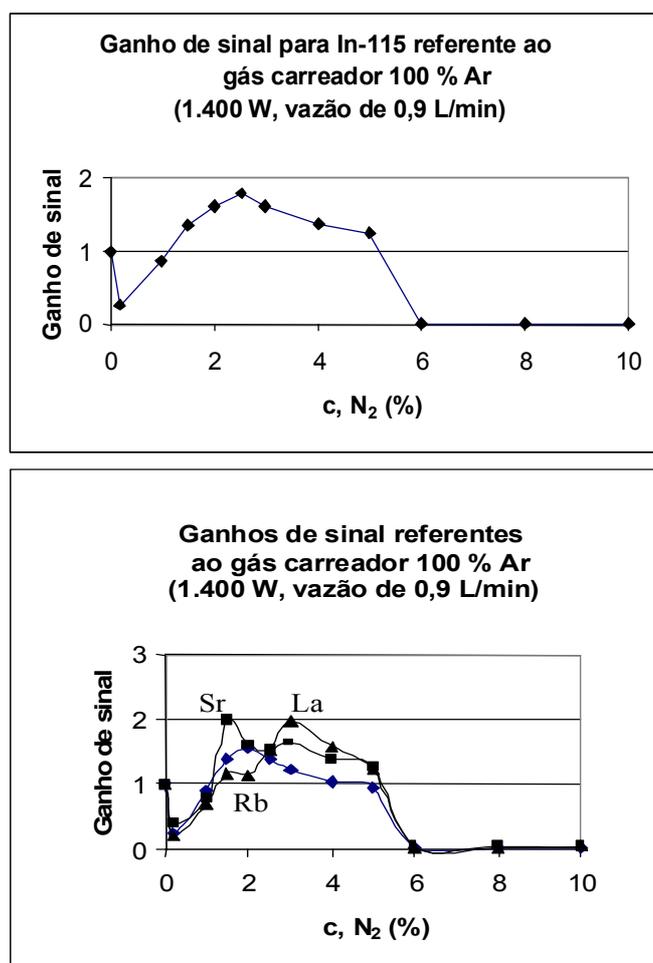


Figura 4.7 – Ganho de sinal (relativo a 100 % Ar com vazão de 0,90 L min⁻¹) versus concentração (c) de N₂, com vazão total de gás carreador de 0,55 L min⁻¹.

No primeiro caso, a presença do nitrogênio produziria um microplasma mais quente, resultando numa maior massa removida do alvo. No segundo processo, devido a maior condutividade térmica do N_2 (cerca de trinta vezes superior ao argônio), ocorreria um aumento de temperatura no canal central do plasma, aumentando a taxa de formação de íons (Durrant, 1994; Lichte, 1995).

Foram comparadas, em nosso trabalho, as aparências de crateras formadas utilizando-se como gás carreador argônio puro ou em mistura com nitrogênio, mantendo-se iguais os outros parâmetros de ablação (Figura 4.8).

Como mostra a Figura 4.8 (superior), as formas e tamanhos das crateras produzidas com argônio puro e com a mistura de argônio-nitrogênio, respectivamente, são muito semelhantes. As profundidades das crateras, medidas com um perfilômetro (Alpha Step 200, Tencor Instruments, EUA), foram de cerca de 15 μm e também semelhantes em ambos os casos. Desta forma, não se encontrou evidências para confirmar o primeiro mecanismo (ablação mais eficiente), indicando que o segundo processo (ICP mais energético) seja o mais relevante para o aumento das intensidades na presença de N_2 no gás carreador.

É interessante observar alguns detalhes das imagens superiores da Figura 4.8. As crateras não mostram um formato simétrico-circular, mas alongado e coincidindo com algumas estruturas regulares e predominantes visíveis na superfície (possíveis regiões de cristalização). Observa-se, também, uma borda em volta das crateras, resultante de fusão e re-deposição de material, e ainda microsferas espalhadas na superfície, indicando também expulsão de massa fundida e re-condensação/solidificação. Estas observações mostram que, mesmo com o laser UV de 266 nm, o mecanismo de ablação neste material tem ainda uma forte contribuição térmica que, a princípio, poderia levar a um fracionamento elementar durante a ablação. Nas imagens inferiores da Figura 4.8, à esquerda, são apresentadas duas valas paralelas obtidas por ablação no modo de varredura; e à direita, três conjuntos de crateras alinhadas, e paralelas, resultantes da ablação por rastreamento.

A Figura 4.9 mostra a intensidade do sinal em função de tempo de ablação registradas para alguns elementos. Como se pode ver, as intensidades registradas após o estabelecimento inicial do estado estacionário (após cerca de 30 a 50 s) permanecem relativamente constantes durante os 130 s seguintes, indicando que o fracionamento elementar não é significativo, pelo menos para esses elementos.

Nestas condições de sinal absoluto estacionário, repetitividades de cerca de 10 % podem ser obtidas, como mostra a Tabela 4.3 para dois alvos padrão diferentes.

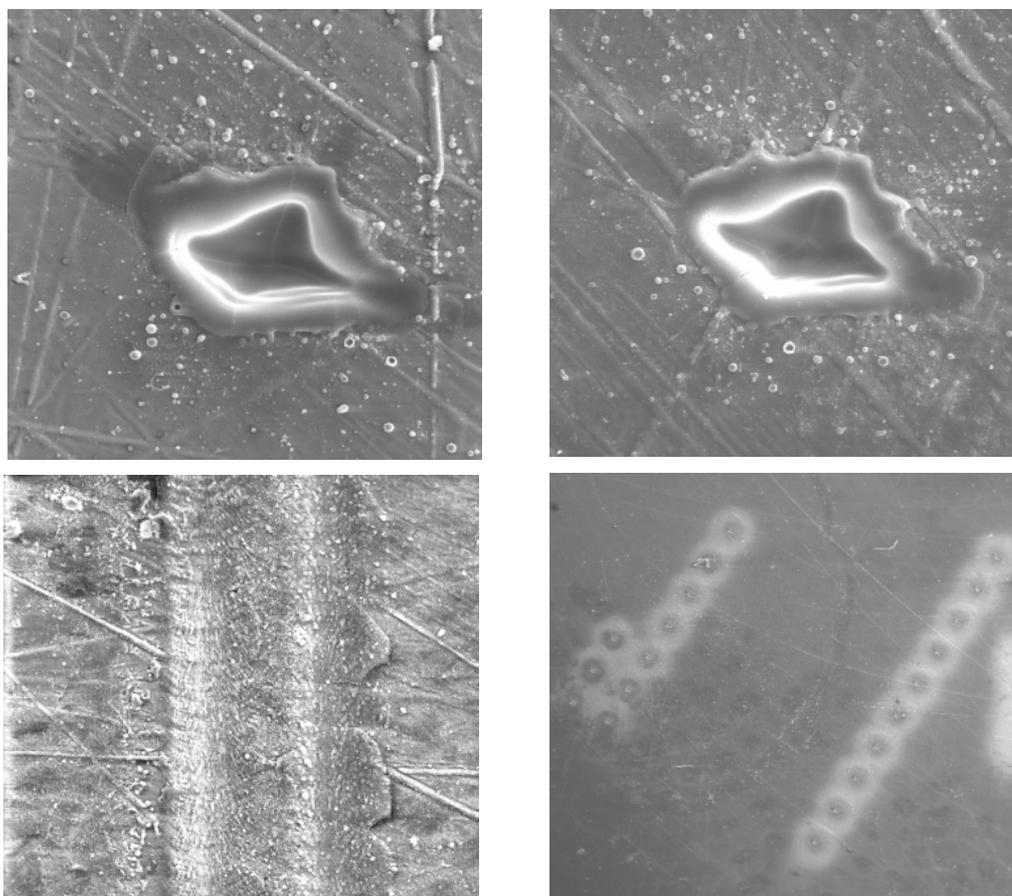


Figura 4.8 - Imagens obtidos por SEM de crateras produzidas por LA em amostra de vidro borato (basalt JB-2, 1:5). Superior esquerdo: ablação em atmosfera de Ar; superior direito: em atmosfera de 2 % de N₂ e 98 % de Ar; condições: 10 tiros; energia 2,3 mJ/pulso, taxa de tiros: 20 Hz; defocus: 1.000 μm; diâmetro maior das crateras: cerca de 60 μm). As imagens inferiores mostram perfis de ablação nos modos varredura (esquerda) e rastreamento (direta).

Uma outra maneira mais sensível para verificar o fracionamento durante a ablação é a normalização dos sinais referentes a um elemento mais volátil, por exemplo, o Zn (Figura 4.10). Em caso de remoção preferencial deste elemento, as razões de intensidades dos outros elementos tenderiam a aumentar. A Figura 4.10 mostra que os sinais relativos, após cerca de 30 s a 50 s para estabilização, permanecem praticamente constantes, confirmando a observação acima apresentada. Este tempo de cerca de 130 s em condição de sinal estável (Figura 4.9) é suficiente para determinação “simultânea” (na verdade se trata de medição sequencial muito rápida) de cerca de 70 elementos, com razoável repetitividade,

em quadrupolo LA-ICPMS, desde que as concentrações dos analitos sejam adequadas.

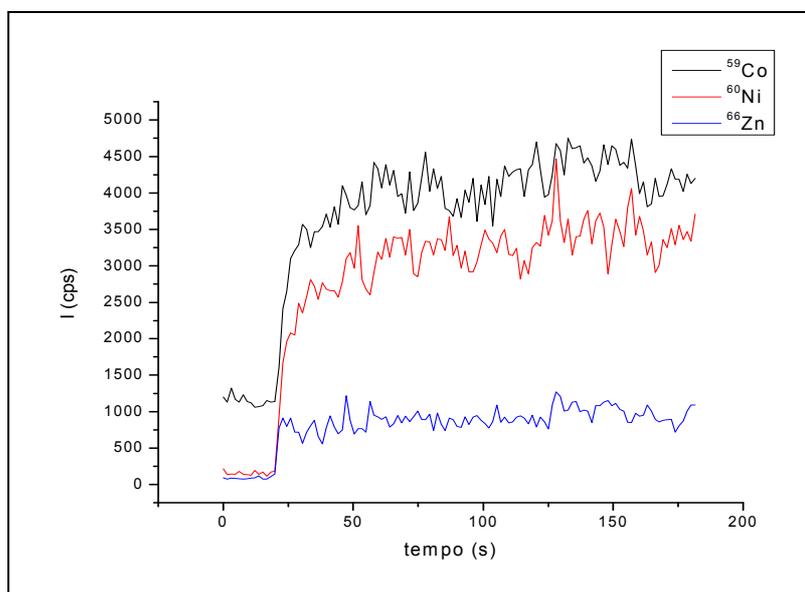


Figura 4.9 – Variação das intensidades de sinal em função do tempo de ablação para Ni, Co e Zn no modo de varredura..

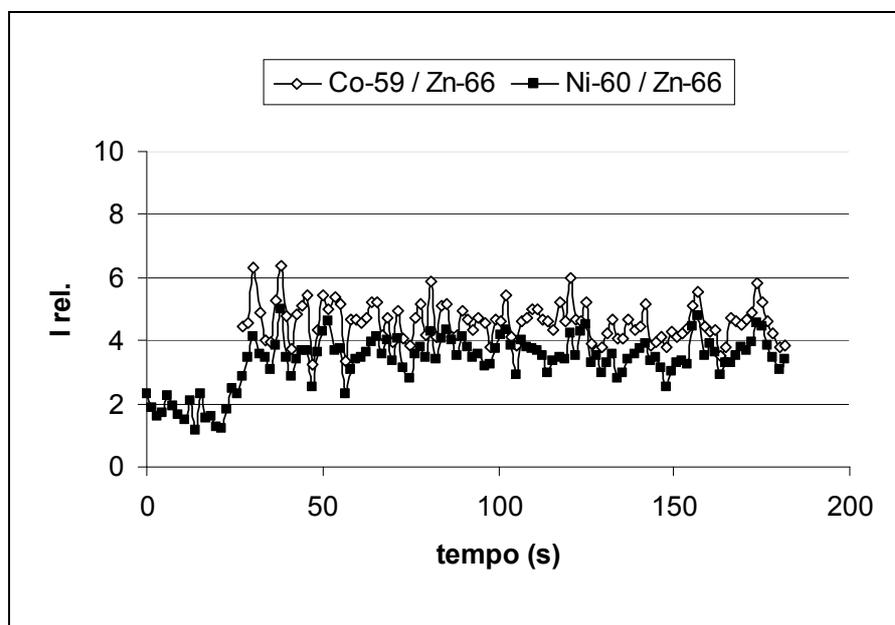


Figura 4.10 – Sinais estacionários de Co e Ni, normalizados pelo Zn, mostrando que não há perda preferencial deste último elemento devido a sua maior volatilidade (SRM basalto 688, 1:5 em vidro borato).

Tabela 4.3 – Repetitividades de sinais absolutos medidas em duas amostras-alvo (NIST SRM 278 e 688, amostra-fundente1:5), durante a fase estacionária de ablação (condições de ablação e de medição em ICP-MS, vide Tabela 3.6)

Elemento	I (cps)	DPR (%)
Basalto NIST SRM 688		
Co-59	4626 ± 358	7,7
Ni-60	3833 ± 372	9,7
Zn-66	1070 ± 139	13,0
In-115	57660 ± 6230	10,8
Obsidiana NIST SRM 278		
Rb-85	18020 ± 2370	13,2
In-115	118500 ± 13500	11,4
La-139	5489 ± 590	10,8
Ce-140	10640 ± 1100	10,3

4.3

O efeito da câmara ciclônica nos sinais analíticos e suas repetitividades

O processo de ablação a laser produz um aerossol menos uniforme e com maior tamanho de partículas (formação de *clusters*) do que a nebulização convencional de soluções utilizando-se um nebulizador adequado em combinação com uma câmara de nebulização (Montaser, 1998). Normalmente, o aerossol “seco” produzido em LA é introduzido diretamente no tubo de injeção da tocha, dispensando o uso de uma câmara de nebulização. Como partículas maiores são menos eficientemente ionizadas no ICP do que as de menor diâmetro, uma variação da frequência de distribuição de tamanho durante a ablação resulta em maiores DPs dos sinais e, conseqüentemente, repetitividades prejudicadas dos resultados analíticos. A “filtração” do aerossol por meios adequados para remover as partículas “gigantes”, antes da sua entrada no ICP, seria um modo de melhorar a situação.

Neste trabalho, foi testada uma câmara ciclônica (CC) colocada antes da tocha do ICP, seguindo-se uma proposta de van Heuzen (1991), baseada no mesmo princípio de remoção para partículas maiores a partir de um aerossol líquido (efeito ciclônico) (Tabela 4.4).

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 antes da tocha de ICP.

sem câmara ciclônica		com câmara ciclônica	
<u>Int. média (cps)</u>	<u>DPR (% , n=10)</u>	<u>Int. média (cps)</u>	<u>DPR (% , n=10)</u>
164.368	18,0	191.416	7,6
144.422	14,8	157.207	11,8
146.770	14,9	158.502	5,5
157.394	14,0	167.540	9,1
160.461	18,1	139.520	11,7

Observa-se uma melhoria na repetitividade das medições, que pode ser atribuída a um efeito “integrador-estabilizador” da câmara ciclônica, tornando o plasma mais estável (robusto). Apesar dessa melhoria, a variabilidade da DPR, com o uso da câmara, aumentou (Tabela 4.4). Notou-se um depósito de material sólido nas paredes da referida câmara depois de continuado uso; entretanto, não se verificou redução significativa e sistemática das intensidades como consequência deste sugerido efeito de “filtração”, pelo menos para a maioria dos elementos traços (vide também a Tabela 4.9, página 107 e Figura 4.16, página 108). Este efeito “integrador-estabilizador” da câmara ciclônica (CC) também foi observado durante a combustão de material sólido em microforno tubular acoplado a ICP-MS (Miekeley & Amato, 1997).

O efeito benéfico do uso da CC neste trabalho pode ser visto na Figura 4.11, exemplificado pelas melhorias na repetitividade e exatidão de resultados obtidos no alvo obsidiana NIST 278 (1:5). Nesta figura “S/CC” significa sem CC, e “C/CC”, com CC.

Pelos motivos expostos, foi utilizada na continuação deste trabalho sempre a referida câmara; entretanto, a título de comparação, outros resultados obtidos sem o uso deste dispositivo são também apresentados.

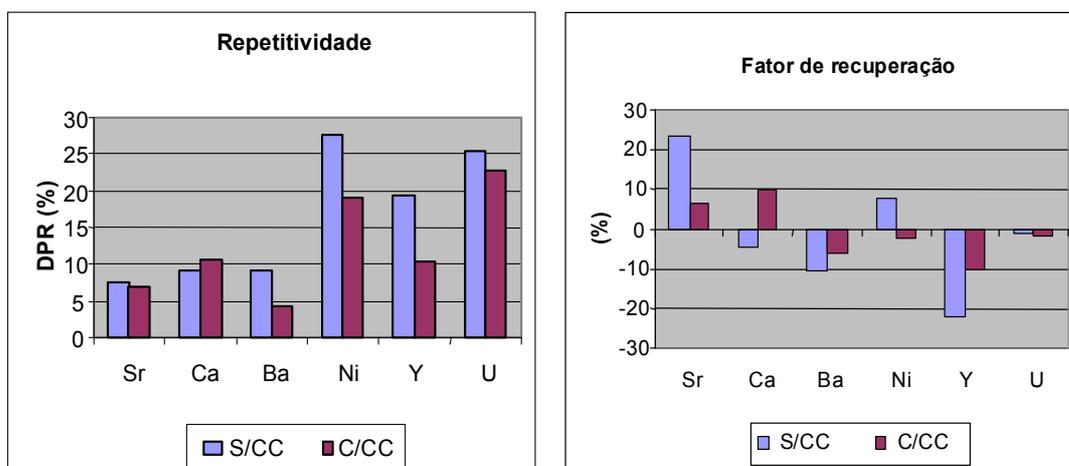


Figura 4.11 – Comparação de resultados de repetitividade e exatidão de alguns elementos determinados sem (S/CC) e com (C/CC) câmara ciclônica em LA-ICPMS (alvo:obsidiana NIST 278, 1:5).

4.4

Validação dos resultados de calibração por SN-ICPMS e SN-ICP OES

Até aqui, os testes realizados indicaram a adequação dos padrões-alvo para calibração em LA-ICPMS. Entretanto, não necessariamente a concentração nominal para os elementos principais e traços nos alvos, calculadas a partir dos valores certificados nos dois SRMs (obsidiana 278 e basalto 688) e de suas massas na matriz de borato, precisa corresponder à concentração efetiva nos alvos. Aparentemente, não houve perda significativa de elementos voláteis durante a fusão (páginas 87 e 103) e também, a homogeneidade era satisfatória (páginas 85 e 86). Mesmo assim, preferiu-se validar os padrões através de duas técnicas adicionais: SN-ICP-MS (para os elementos traços) e ICP OES (para os principais), sendo a segunda técnica de princípio analítico (emissão atômica) diferente da primeira e, por isso, não sujeita às mesmas interferências espectrais. Também as interferências não espectrais, previsíveis nestas duas técnicas (p.ex. interferências de transporte), certamente seriam diferentes na LA-ICPMS, uma vez que o processo de produção do aerossol e seu transporte para o plasma são também diferentes.

Fragmentos dos alvos de calibração foram dissolvidos em HNO_3 e as soluções analisadas por ICP-MS (vide páginas 76-80). Os resultados estão exemplificados na Figura 4.12 e 4.13 para dois alvos-padrão e na Tabela 4.5 são resumidos os parâmetros estatísticos relevantes sobre as correlações obtidas. Informações detalhadas sobre as figuras de mérito da metodologia aplicada encontram-se no ANEXO I.

Nas Figuras 4.12 e 4.13 são mostradas boas correlações entre as concentrações esperadas dos analitos nos alvos, basalto 688 (1:23) e obsidiana 278 (1:5), e as concentrações determinadas por SN-ICP-MS. Informações sobre as correlações obtidas nos outros alvos encontram-se no ANEXO II. Para a maioria dos isótopos medidos, o coeficiente de correlação é próximo da unidade, indicando a ausência de erros sistemáticos. Na Tabela 4.5 é demonstrado, entretanto, que existem algumas exceções: Mn, Ni, Rb, Sr, Ti, V e Zn. Esses elementos apresentam bom ou satisfatório coeficiente de correlação, embora tenham alto coeficiente linear (positivo ou negativo). Para os de coeficiente linear negativo, este efeito deve ser interpretado como interferência espectral causada pelo próprio fundente e/ou pelos elementos presentes em maiores concentrações nos materiais de referência utilizados. São exemplos destas interferências: $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$ sobre o Mn-55, $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ sobre o Ni-60, e $^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}$ e/ou $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}$ sobre o Ni-62, $^{40}\text{Ar}^{45}\text{Sc}$ sobre o Rb-85, $^{40}\text{Ar}^{11}\text{B}$ sobre V-51 e $^{38}\text{Ar}^{28}\text{Si}$ sobre o Zn-66.

Em princípio, interferências oriundas do branco fundente e dos gases utilizados (B, Li, O, N,) deveriam ser eliminadas durante a subtração do branco, prejudicando apenas os limites de detecção e o BEC. Interferências causadas pelos elementos presentes na matriz da rocha (p.ex. Ca, Si) são de difícil correção, uma vez que são variáveis e não se conhece, de antemão, estas concentrações. A magnitude da interferência sobre um determinado analito depende, obviamente, da concentração do interferente e do próprio analito. Os resultados obtidos para outros MRCs, nos quais a técnica de LA-ICPMS e os alvos-padrão foram utilizados, mostram as possíveis limitações na determinação desses elementos “problemáticos” (Mn, Ni, Rb, Sr, Ti, V e Zn). Valores discrepantes de alguns elementos em um ou mais alvos, os quais não foram incluídos nas calibrações futuras, são indicados na Tabela 4.5.

Pelos resultados de SN-ICP-MS pode-se avaliar novamente a questão da possível perda de elementos voláteis (p.ex. Rb, Ga, Zn e Pb) durante a fase de

preparação dos alvos, onde o fundente com a amostra misturada atinge temperaturas de até 1100 °C. A Tabela 4.6 mostra aceitável concordância entre as concentrações esperadas nos alvos e as determinadas por SN-ICP-MS, mostrando que, dentro da incerteza dos resultados analíticos, não houve perda significativa. Esta observação é diferente da reportada por Lichte (1995), que constatou uma perda de cerca de 50 % de chumbo (e de alguns outros elementos voláteis não determinados aqui, como Bi e Tl) na fusão de alvos com a relação amostra:fundente de 1 : 1,3 a 1040 °C, utilizando uma mistura diferente da que foi adotada neste trabalho (5,4 partes de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0,6 partes de Li_2CO_3 + 3,0 partes de $\text{LiOH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1,5 parte de Fe_2O_3).

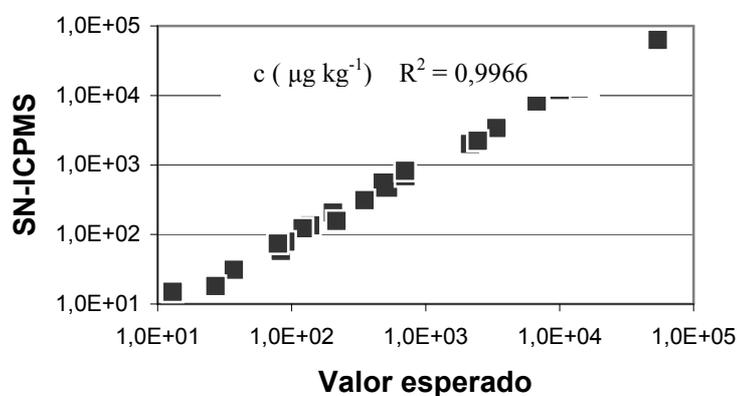


Figura 4.12 – Gráfico de correlação entre as concentrações calculadas (c) dos elementos (em $\mu\text{g kg}^{-1}$) no alvo de calibração basalto SRM 688 (1:23) e os valores determinados por SN-ICP-MS.

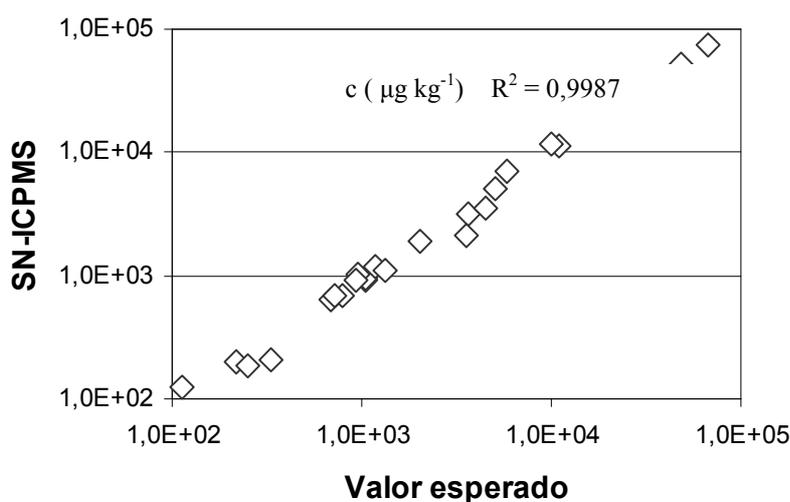


Figura 4.13 – Gráfico de correlação entre as concentrações calculadas (c) dos elementos (em $\mu\text{g kg}^{-1}$) no alvo de calibração obsidiana SRM 278 (1:5) e os valores determinados por SN-ICP-MS.

Tabela 4.5 – Correlações entre concentrações (mg kg^{-1}), valor esperado versus resultado analítico de 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.

Isótopo	b	a (mg kg^{-1})	R^2	Valores dispersos
Ce-140	1,048	0,053	0,9994	ob 1:11
Co-59	0,907	-0,106	0,9916	todos ob
Cr-53	0,976	0,030	0,9963	
Dy-164	0,949	-0,012	0,9654	ob 1:47
Er-166	0,921	0,005	0,9968	ba 1:5
Eu-153	1,188	-0,009	0,9941	ba 1:11
Ga-71	0,830	0,095	0,9907	ba 1:5
Gd-158	1,095	0,002	0,9984	
Ho-165	0,939	-0,005	0,9961	ba 1:5
La-139	1,004	0,057	0,9937	
Lu-175	0,922	-0,005	0,9849	ba (1:5,1:23), ob 1:47
Mn-55	1,357	-5,44	0,9968	ba 1:11
Ni-60	1,053	0,558	0,9930	ba 1:11, ob (1:23,1:47)
Ni-62	1,163	0,797	0,9915	ba 1:11, ob (1:23,1:47)
Nb-93	0,586	0,026	0,9982	ba 1:5
Nd-142	0,795	0,096	0,9936	ba 1:5, ob 1:23
Pr-141	1,027	-0,008	0,9972	ob 1:11
Rb-85	0,986	-0,182	0,9996	
Sc-45 ¹	2,228	-0,272	0,9955	
Sc-45 ²	8,068	0,084	0,9960	
Sm-152	0,978	-0,004	0,9958	ba 1:5
Sr-88	1,360	-0,752	0,9961	ba 1:11
Ta-181	0,719	0,006	0,9954	
Tb-159 ¹	1,204	-0,008	0,9609	
Tb-159 ²	0,906	-0,006	0,9942	
Th-232	0,932	0,004	0,9968	
Ti-47	0,534	-13,0	0,9929	
Ti-48	4,419	-112	0,9911	
Tm-169	0,895	-0,007	0,9859	ba 1:5, ob 1:11
U-238	0,879	0,003	0,9953	
V-51	1,373	-0,35	0,9978	
Y-89	1,192	-0,030	0,9990	ob 1:11
Yb-174	0,946	0,005	0,9947	ba 1:5
Zn-66	1,060	-0,146	0,9920	ob 1:5
Zr-90	1,094	0,005	0,9958	

1 - correlação dos padrões de basalto SRM 688; 2 - correlação dos padrões de obsidiana SRM 278

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.

Ga (m/z =71)		Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	
Padrão	Valor esperado	SN-ICPMS	
ba 1:23	710	690 \pm 60	
ba 1:11	1.420	1.430 \pm 80	
ba 1:5	2.830	3.260 \pm 190	
ob 1:47	460	440 \pm 20	
ob 1:23	910	960 \pm 390	
ob 1:11	1.850	1.530 \pm 130	
ob 1:5	3.680	3.120 \pm 290	

Pb (m/z =208)		Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	
Padrão	Valor esperado	SN-ICPMS	
ba 1:23	132 \pm 2	160 \pm 30	
ba 1:11	264 \pm 4	250 \pm 10	
ba 1:5	530 \pm 8	780 \pm 80 (?)	
ob 1:47	360 \pm 20	340 \pm 30	
ob 1:23	714 \pm 42	740 \pm 430	
ob 1:11	1.440 \pm 80	1.550 \pm 220	
ob 1:5	2.870 \pm 170	2.420 \pm 270	

Rb (m/z =85)		Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	
Padrão	Valor esperado	SN-ICPMS	
ba 1:23	79 \pm 4	80 \pm 10	
ba 1:11	160 \pm 8	150 \pm 10	
ba 1:5	320 \pm 17	340 \pm 30	
ob 1:47	2.750	2.700 \pm 100	
ob 1:23	5.520	5.200 \pm 1.800	
ob 1:11	11.170	10.900 \pm 1.300	
ob 1:5	22.200	21.700 \pm 1.400	

Zn (m/z =66)		Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	
Padrão	Valor esperado	SN-ICPMS	
ba 1:23	3.380	3.380 \pm 400	
ba 1:11	6.780	6.500 \pm 240	
ba 1:5	13.490	14.600 \pm 1.500	
ob 1:47	1.100	1.400 \pm 180	
ob 1:23	2.200	2.500 \pm 1.400	
ob 1:11	4.450	3.900 \pm 340	
ob 1:5	8.860	7.600 \pm 540	

Os elementos presentes em concentrações maiores foram, também, determinados pela técnica de ICP OES. Os resultados encontram-se na Tabela 4.7 e na Figura 4.14. Observa-se boa concordância entre os valores certificados e os

determinados por ICP OES. Verificam-se melhores correlações (R^2) obtidas com a técnica de SN-ICP-MS e, também, coeficientes angulares mais próximos da unidade, especialmente para os elementos com suposta interferência espectral em SN-ICP-MS (Mn, Sr), não observada na técnica de ICP OES. Isso mostra o que era de se esperar, que a última técnica é menos sensível à matriz complexa do vidro borato dissolvido, do que a SN-ICP-MS, com as suas conhecidas limitações quanto ao alto teor de sólidos totais dissolvidos.

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.

Analito	b	a	R^2	valores dispersos
Al	0,942	-0,019 %	0,9962	ba 1:23
Ba	1,016	-0,001 mg kg ⁻¹	0,9989	
Ca	0,978	0,007 %	0,9983	
Fe	0,947	-0,014 %	0,9973	
K	1,745	-0,017 %	0,9977	ob 1:11
Mn	0,929	0,001 mg kg ⁻¹	0,9976	
Na	1,051	0,020 mg kg ⁻¹	0,9942	ba(1:11,1:23), ob(1:23)
Si	0,870	0,024 %	0,9963	
Sr	1,001	0,001 mg kg ⁻¹	0,9963	

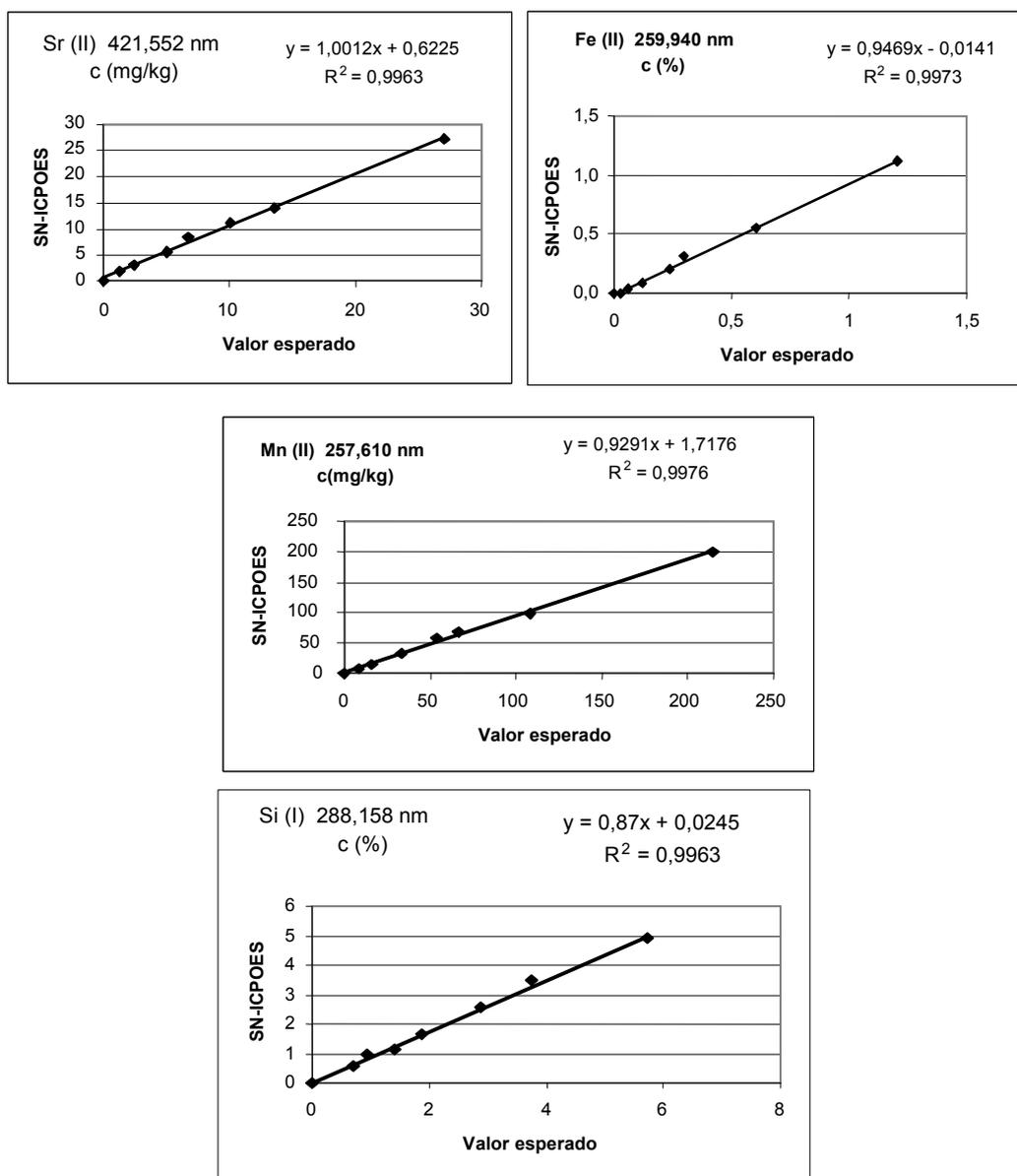


Figura 4.14 - Gráficos de correlação entre as concentrações esperadas nos alvos de calibração e os valores determinados por ICP OES.

4.5

Características de desempenho da metodologia de LA-ICPMS na análise quantitativa de rochas

Quarenta e um isótopos foram quantificados empregando-se os padrões de vidro borato deste trabalho e uma mistura de 2 % N₂ e 98 % Ar como gás carreador. Prossegue-se a apresentação dos resultados com a discussão das figuras de mérito da metodologia analítica: parâmetros de calibração, limites de detecção e quantificação, exatidões e repetitividades.

4.5.1

Curvas analíticas para análise quantitativa por calibração externa em LA-ICPMS

Curvas analíticas foram construídas a partir de sete alvos preparados com os materiais de referência NIST SRM 688 (basalto) e SRM 278 (obsidiana). Medições preliminares mostraram que os dois tipos de alvos de rochas diferentes têm um comportamento semelhante na ablação, certamente pelo fato de que se encontram diluídas na mesma matriz (vidro borato). Por isso, todo o conjunto de sete amostras foi utilizado para tentar a confecção de uma única curva de calibração por analito, incluindo os elementos principais e traços. Em alguns casos, o número máximo de pontos (7), além do zero, não podia ser aproveitado (diferente da técnica de ICP OES), pois se observava para um ou outro elemento valores discrepantes devido ou às baixas razões sinal:fundo (menor que 5 vezes o sinal do branco) ou em função de interferências espectrais; por isso, estes pontos foram eliminados. Alguns exemplos típicos de gráficos de calibração são apresentados na Figura 4.15; as informações completas estão reunidas na Tabela 4.8. Observa-se, em geral, boa linearidade entre as intensidades relativas (padronizadas pelo In-115) e as concentrações dos analitos, mostrando que as características individuais das rochas (neste caso, obsidiana e basalto) não influenciam o comportamento de ablação dos alvos, devido ao ajuste de matriz (*matrix matching*) imposto pela incorporação das rochas no vidro borato. Este fato importante abre a possibilidade para confeccionar “padrões sob medida” (*tailored standards*) a partir de uma grande variedade de materiais geológicos de referência disponíveis no mercado.

Os coeficientes de determinação (R^2) para todas as curvas analíticas encontram-se na faixa de $0,930 \leq R^2 \leq 1,000$, com as menores correlações observadas, como era de se esperar, para elementos de baixa concentração nas rochas (p.ex. Er, Eu, Tm, U). Em alguns casos, impurezas no fundente (especificados no material utilizado como abaixo de 10 mg kg^{-1}) também foram responsáveis pelas mais modestas correlações observadas e pelos limites de detecção e, especialmente, os BECs obtidos. Em outros casos, interferências espectrais prejudicaram a quantificação correta dos sinais (vide Tabela 4.8). Num total de 41 curvas estabelecidas, 37 atenderam ao critério de $R^2 \geq 0,995$, o que pode ser considerado como altamente satisfatório em LA-ICPMS.

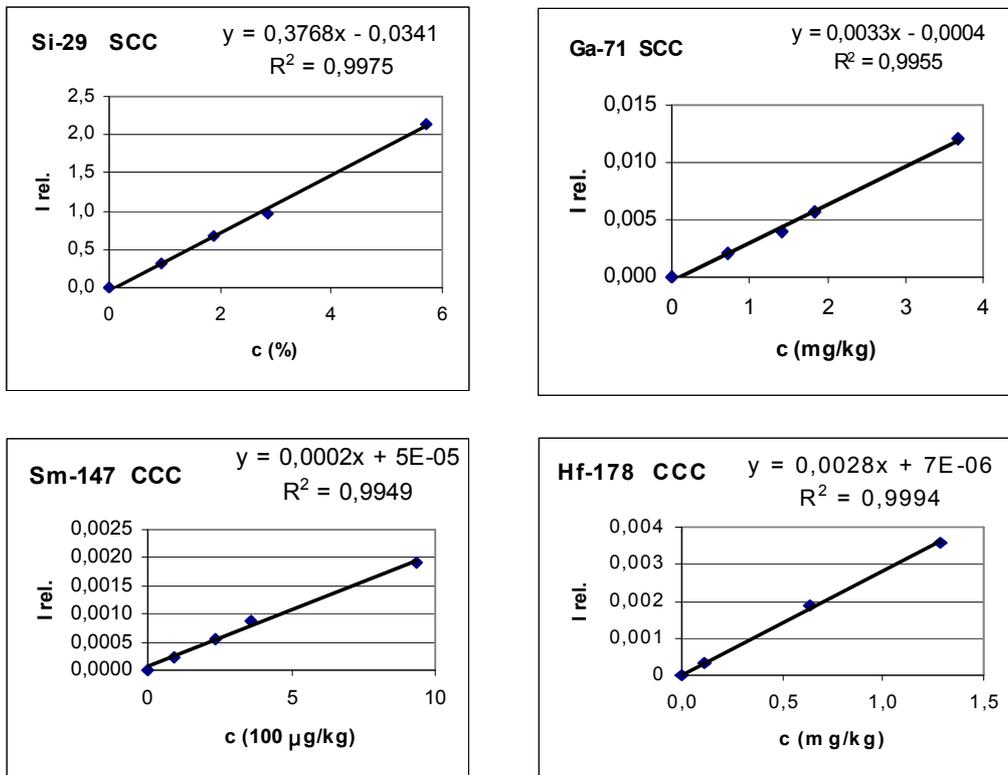


Figura 4.15 – Exemplos de curvas analíticas obtidas a partir de alvos-padrão NIST SRM 688 (basalto) e SRM 278 (obsidiana) para quatro elementos de comportamento geoquímico diferentes. Análises feitas sem câmara ciclônica (S/CC) e com câmara ciclônica (C/CC), e em Condições de ablação e medição por ICP-MS.

Tabela 4.8 – Características das curvas analíticas para 41 elementos quantificados neste trabalho por LA-ICPMS: b = coeficiente angular ou sensibilidade; R² = coeficiente de determinação.

Isótopo	b (kg mg ⁻¹)	a (mg kg ⁻¹)	R ²	prováveis interferentes	faixa de trabalho (mg kg ⁻¹)
Al-27	1,1 10 ⁻³	-2,8 10 ⁻³	0,9994	B-O	0-15.100
Ba-137	1,2 10 ⁻³	-2,1 10 ⁻³	0,9973		0-151
Ca-44	6,9 10 ⁻⁵	-4,3 10 ⁻⁵	0,9952	Si-O	0-14.500
Ce-140	1,2 10 ⁻²	-6,0 10 ⁻⁴	0,9967		0-11
Co-59	5,0 10 ⁻³	-1,2 10 ⁻³	0,9696	Ca-O, Ar-Na	0-9
Cr-53	6,2 10 ⁻⁴	3,0 10 ⁻⁴	0,9956	Ar-N-H	0-55
Dy-163	3,0 10 ⁻³	-2,0 10 ⁻⁴	0,9576		0-1
Er-167	3,0 10 ⁻³	-5,0 10 ⁻⁵	0,9801		0-0,7
Eu-151	1,2 10 ⁻²	-4,0 10 ⁻⁵	0,9734		0-0,15
Fe-57	1,7 10 ⁻⁴	-4,1 10 ⁻²	0,9954		0-12.000
Ga-71	3,3 10 ⁻³	-4,0 10 ⁻⁴	0,9955		0-3,7
Gd-157	2,0 10 ⁻³	-5,0 10 ⁻⁵	0,9969		0-0,95
Hf-178	2,8 10 ⁻³	7,0 10 ⁻⁶	0,9994		0-1,3
Ho-165	9,0 10 ⁻³	-7,0 10 ⁻⁵	0,9944		0-0,2
K-39	1,5 10 ⁻³	-1,1 10 ⁻³	0,9989		0-5.700
La-139	9,8 10 ⁻³	4,0 10 ⁻⁴	0,9972		0-5
Lu-175	1,3 10 ⁻²	-4,0 10 ⁻⁵	0,9970		0-0,1
Mn-55	7,6 10 ⁻³	-1,9 10 ⁻²	0,9966		0-215
Na-23	1,0 10 ⁻³	-2,2 10 ⁻²	0,9998		0-5.700
Nb-93	9,7 10 ⁻³	-6,0 10 ⁻⁴	0,9989		0-3,6
Nd-143	1,4 10 ⁻³	-9,0 10 ⁻⁵	0,9990		0-4,5
Ni-60	1,3 10 ⁻³	2,0 10 ⁻⁴	0,9963		0-24
P-31	1,9 10 ⁻⁴	3,0 10 ⁻⁴	0,9982	N-O	0-97
Pr-141	1,3 10 ⁻²	-1,0 10 ⁻⁴	0,9985		0-1,2
Rb-85	5,6 10 ⁻³	7,0 10 ⁻⁴	0,9986		0-21
Sb-121 ¹	1,0 10 ⁻²	4,0 10 ⁻⁶	0,9998		0-0,25
Sb-121 ²	6,0 10 ⁻³	-2,0 10 ⁻⁵	0,9880		0-0,25
Sc-45	4,2 10 ⁻³	2,0 10 ⁻⁴	0,9995		0-5,7
Si-29	3,8 10 ⁻⁵	-3,4 10 ⁻²	0,9975		0-57.000
Sm-147	2,0 10 ⁻³	5,0 10 ⁻⁵	0,9949		0-0,9
Sr-88	8,3 10 ⁻³	-3,0 10 ⁻⁵	0,9973		0-27
Ta-181	3,7 10 ⁻⁵	n.d.	1,0000		0-0,2
Tb-159	1,3 10 ⁻²	-5,0 10 ⁻⁵	0,9326		0-0,17
Th-232	6,2 10 ⁻³	-1,0 10 ⁻⁴	0,9886		0-2
Tm-169	1,0 10 ⁻²	7,0 10 ⁻⁵	0,9882		0-0,10
U-238	1,0 10 ⁻²	2,0 10 ⁻⁴	0,9702		0-0,80
V-51	5,3 10 ⁻³	-1,6 10 ⁻³	0,9996	Ar-B, Ar-N-H	0-40
Y-89	8,1 10 ⁻³	6,0 10 ⁻⁴	0,9961		0-5,8
Yb-171	2,0 10 ⁻³	-2,0 10 ⁻⁵	0,9856		0-0,7
Zn-66 ¹	1,5 10 ⁻³	2,0 10 ⁻⁴	0,9980	Ar-Si	0-9,7
Zn-66 ²	1,3 10 ⁻³	-5,0 10 ⁻⁴	0,9903	Ar-Si	0-9,7
Zr-90	3,3 10 ⁻³	-1,6 10 ⁻³	0,9932	Ar-Fe	0-48
Zr-91	7,2 10 ⁻⁴	-9,0 10 ⁻⁴	0,9972	Ar-Mn	0-48

1 - basalto NIST SRM 688. 2 - obsidiana NIST SRM 278.

A Tabela 4.8 indica algumas prováveis interferências causadas, aparentemente, pela presença de nitrogênio no gás carreador, o que se revelou, nestes casos, como uma desvantagem da mistura utilizada (98 % de Ar e 2 % de N₂). Outras foram causadas pela matriz de borato, como já foi discutido anteriormente.

4.5.2 Limites de detecção em LA-ICPMS

Limites de detecção (LD-3 σ), sem e com conexão da câmara ciclônica (CC), foram determinados seguindo-se sugestões de Longerich (1996) para cálculo de LD em LA-ICPMS. Os resultados estão resumidos na Tabela 4.9, onde se observa uma ampla faixa dos LDs, variando entre 0,02 mg kg⁻¹ (Tm) e 22 mg kg⁻¹ (Si). Com algumas exceções, observou-se melhoria dos LDs para a maioria dos elementos traços quando a CC foi utilizada. Entretanto, para quase todos os elementos principais houve piora nos LDs, exceto para Al. Embora os LDs para Na, Si, K, Ca e Fe sejam muito altos, eles são adequados para análise de rochas, uma vez que esses elementos se encontram quase sempre presentes em elevadas concentrações. Já foram apresentadas, anteriormente possíveis explicações sobre as melhorias na estabilidade dos sinais analíticos e, em alguns casos, com relação aos aumentos de intensidade, observados pelo uso da câmara ciclônica. Para demonstrar este efeito melhor, estudou-se o comportamento de três analitos (Sc-45, La-139 e U-238) em relação à qualidade dos sinais e aos limites de detecção (Figura 4.16). O DP diminuiu com o emprego da câmara, as sensibilidades de La e U aumentaram, enquanto a do Sc manteve-se constante. Parece que para alguns elementos esta melhoria é resultado, principalmente, da diminuição do desvio padrão do sinal; para outros, causada por melhores condições de ionização, devido a um plasma menos perturbado, em consequência do “efeito tampão” da câmara, quando comparado com a introdução direta do aerossol de ablação no injetor da tocha. Sem dúvida, o efeito de filtração da câmara também acontece, comprovado pelo depósito de material nas suas paredes. O aumento significativo do LD para os elementos principais nas rochas (exemplos: Na, K, Si, e Ca) pode ser causado por este efeito. Estudos mais detalhados serão necessários para interpretar melhor os efeitos observados, incluindo uma caracterização da distribuição de frequência do

tamanho das partículas no aerossol e da partição de elementos entre elas, além de estudos sobre as propriedades fundamentais do plasma na presença deste aerossol.

Tabela 4.9 – Comparação dos limites de detecção (3σ) e das concentrações equivalentes ao fundo (BEC), ambos em mg kg^{-1} , obtidos em LA-ICPMS sem e com uma câmara ciclônica (CC).

Elemento	Sem câmara ciclônica		Com câmara ciclônica	
	LD	BEC	LD	BEC
Al-27	3,4	44	2,0	39
Ba-137	0,48	1,5	0,37	1,1
Ca-44	38	637	117	446
Ce-140	0,07	0,19	0,04	0,44
Co-59	0,28	3,9	0,18	2,6
Cr-53	1,6	3,6	1,7	7,4
Dy-163	0,46	0,65	0,20	1,1
Er-167	0,12	0,30	0,10	0,28
Eu-151	0,63	0,14	0,04	0,06
Fe-57	5,7	37	6,3	44
Ga-71	0,21	0,42	0,12	0,24
Gd-157	0,21	0,20	0,25	0,42
Hf-178	0,16	0,26	0,05	0,29
Ho-165	0,22	0,10	0,04	0,07
K-39	13	485	32	358
La-139	0,06	0,18	0,03	0,17
Lu-175	0,03	0,08	0,02	0,04
Mn-55	0,20	3,4	0,30	3,2
Na-23	26	817	58	749
Nb-93	0,05	0,16	0,04	0,25
Nd-143	0,41	0,73	0,34	1,0
Ni-60	0,25	0,87	0,06	7,2
P-31	4,7	29	7,3	34
Pr-141	0,06	0,13	0,02	0,13
Rb-85	0,14	0,24	0,06	0,21
Sb-121	0,02	0,09	0,06	0,07
Sc-45	0,13	0,33	0,08	0,72
Si-29	101	1.700	226	2.600
Sm-147	0,27	0,31	0,13	0,35
Sr-88	0,28	0,65	0,05	0,51
Ta-181	0,20	0,30	0,06	0,15
Tb-159	0,07	0,10	0,04	0,06
Th-232	0,04	0,09	0,05	0,09
Tm-169	0,02	0,04	0,02	0,05
U-238	0,07	0,10	0,03	0,07
V-51	0,19	0,30	0,25	2,0
Y-89	0,03	0,10	0,04	0,16
Yb-171	0,16	0,18	0,11	0,244
Zn-66	1,9	2,3	0,80	2,1
Zr-90	0,45	0,28	0,30	0,31

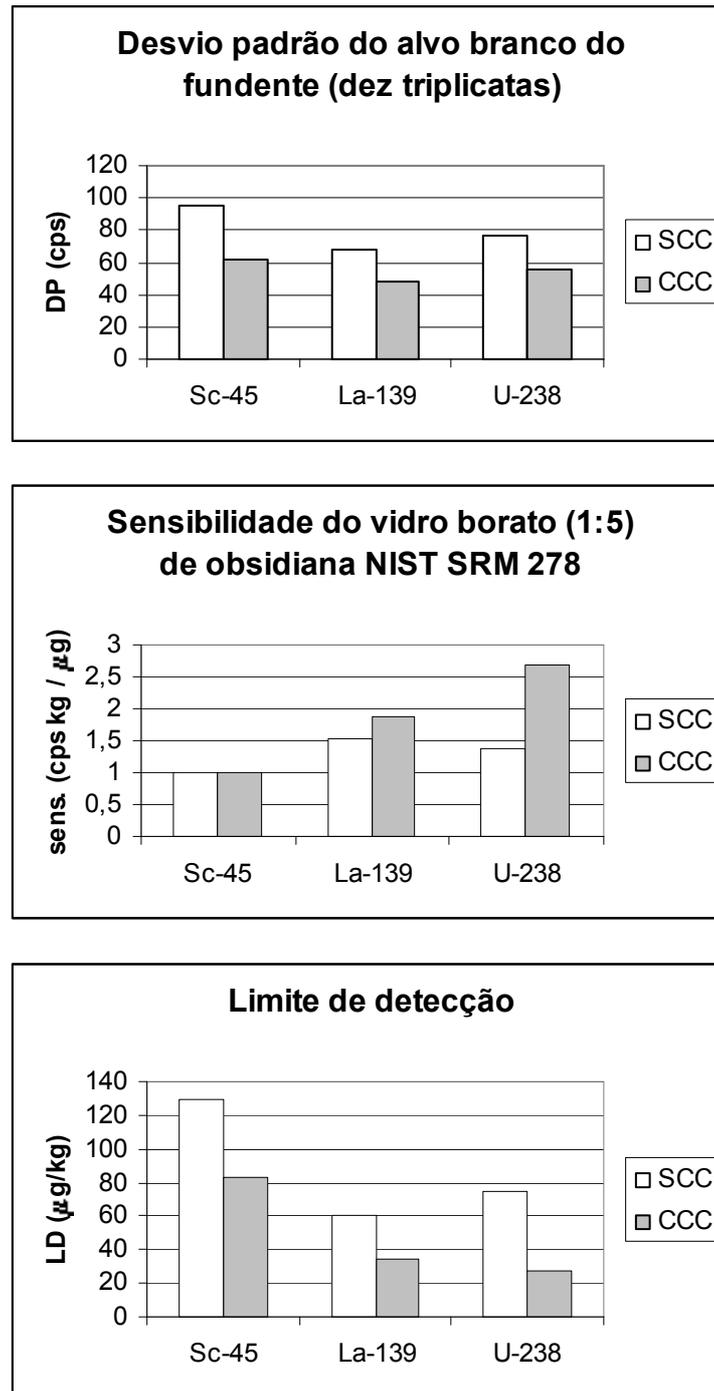


Figura 4.16 – Efeito da câmara ciclônica sobre o desvio padrão, a sensibilidade e o limite de detecção de 3 elementos. O desvio padrão do alvo branco do fundente foi obtido para 10 medições durante ablação por varredura, correspondendo cada medição à média de 3 leituras.

4.5.3

Resultados obtidos por LA-ICPMS com outros materiais de referência

Foram ainda realizadas cerca de 100 medidas de exatidão e de repetitividade utilizando-se seis materiais de referência geológicos da USGS e dois outros que não foram empregados para a confecção de amostras de calibração, mas que poderiam ser utilizados para a mesma finalidade: granito NIM-G SARM-1, basalto GSJ JB-2, e as amostras de referência da USGS basalto BHVO-2, BCR-2, BIR-1 e os folhelhos SDO-1, SGR-1 e SCo-1.

Com poucas exceções, foram obtidas boas repetitividades na medição por LA-ICPMS para todos os oito materiais analisados, cujos resultados completos encontram-se nos ANEXOS III e IV. Para demonstrar a adequação da metodologia aqui proposta (LA-ICPMS) para análise destes tipos de rochas, serão apresentados, no corpo do texto desta tese, apenas alguns exemplos; dados complementares estão nos Anexos III a IV.

NIM-G SARM 1 (granito): As correlações entre os valores certificados e os obtidos neste trabalho com LA-ICPMS para a amostra vidro borato 1:5 do granito (SABS, NIM-G SARM 1) foram satisfatórias para elementos principais e traços, com valores de R^2 próximos de 0,995 (Figura 4.17). Na Figura 4.18 encontram-se as repetitividades para 29 elementos, situadas entre 5 % e 20 %, aproximadamente, e na Tabela 4.10 as concentrações de elementos principais e traços, junto com os dados certificados, mostrando que a metodologia, dentro das expectativas em LA-ICPMS, é exata e repetitiva.

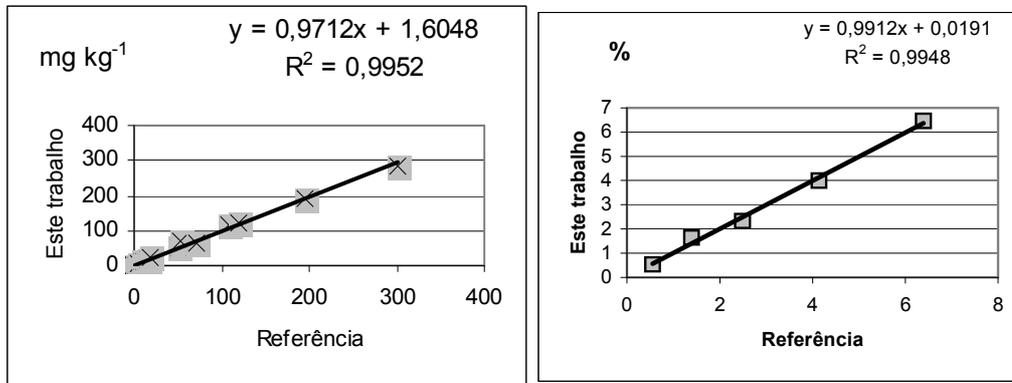


Figura 4.17 - Correlações entre as concentrações certificadas e as determinadas neste trabalho por LA-ICPMS para determinação de 5 elementos principais (gráfico da direita) e 23 elementos menores e traços (gráfico da esquerda) em granito (SABS, NIM-G SARM 1).

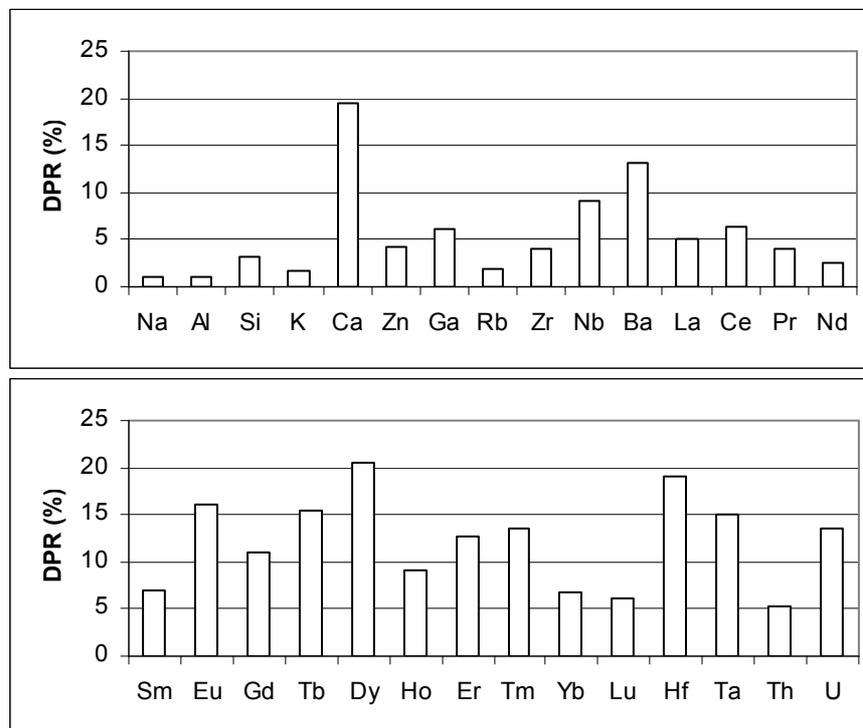


Figura 4.18 - Repetitividades na determinação da concentração de elementos em alvos do granito NIM-G SARM 1).

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.

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)	
	<i>Certificados*</i>	<i>Este trabalho</i>
Na	24930	23270 ± 250
Al	63930	64600 ± 700
Si	353860	353500 ± 11600
K	41420	39930 ± 640
Ca	5570	5300 ± 1030
Zn	50,0	52,1 ± 2,2
Ga	27,0	32,8 ± 2,0
Rb	325	274 ± 5
Zr	300	295 ± 12
Nb	53	72,5 ± 6,6
Ba	120	129 ± 17
La	109	120 ± 6
Ce	195	191 ± 12
Pr	19,5	22,7 ± 0,9
Nd	72,0	66,0 ± 1,7
Sm	15,8	14,5 ± 1,0
Eu	0,35	0,31 ± 0,05
Gd	14,0	12,8 ± 1,4
Tb	3,0	2,6 ± 0,4
Dy	17,0	19,0 ± 3,9
Ho	3,6	4,4 ± 0,4
Er	10,5	11,1 ± 1,4
Tm	2,0	2,2 ± 0,3
Yb	14,2	11,9 ± 0,8
Lu	2,0	1,96 ± 0,12
Hf	12,4	13,1 ± 2,5
Ta	0,20	0,20 ± 0,03
Th	51,0	53,9 ± 2,9
U	15,0	14,8 ± 2,0

(*) Observação: Não foram encontrados na literatura os respectivos DPs e/ou incertezas dos valores para este material de referência.

GSJ, JB-2 (basalto): A Figura 4.19 apresenta resultados para a exatidão na determinação de elementos no vidro borato (1:5) do basalto GSJ, JB-2. Os coeficientes de determinação foram bons ($R^2 > 0,9950$) nas duas faixas distintas de concentração, e as repetitividades (DPR) para a maioria dos elementos também ($< 10\%$), vide Figura 4.20. A Tabela 4.11 resume os resultados de exatidão e repetitividade obtidos, junto com as concentrações certificadas. Dez elementos apresentaram valores de concentração um pouco discordantes (Co, Cr, Ga, La, Ni, Rb, Sb, Sc, Sr e Tm, vide Tabela 4.11), devido às características de sinal insatisfatórias, (sinal/fundo) inferior a 5, ou por causa da baixa repetitividade. Para alguns elementos (p.ex. Sc e Sr), as concentrações nas amostras-alvo estavam fora das faixas dinâmicas das respectivas curvas de calibração utilizadas. Futuramente, alvos-padrão adicionais serão confeccionados para aumentar a faixa de concentração para estes elementos.

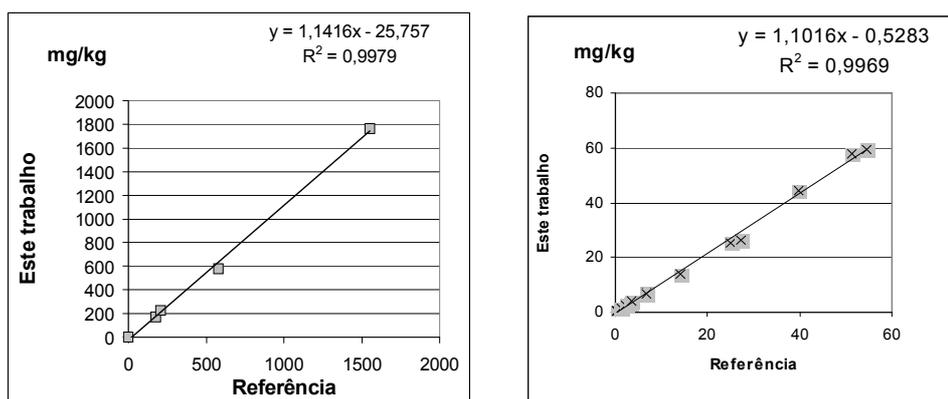


Figura 4.19 - Comparação entre os valores certificados de concentração e os obtidos neste trabalho por LA-ICPMS para 5 elementos principais e 14 elementos traços. Amostra alvo basalto GSJ, JB-2 (1:5).

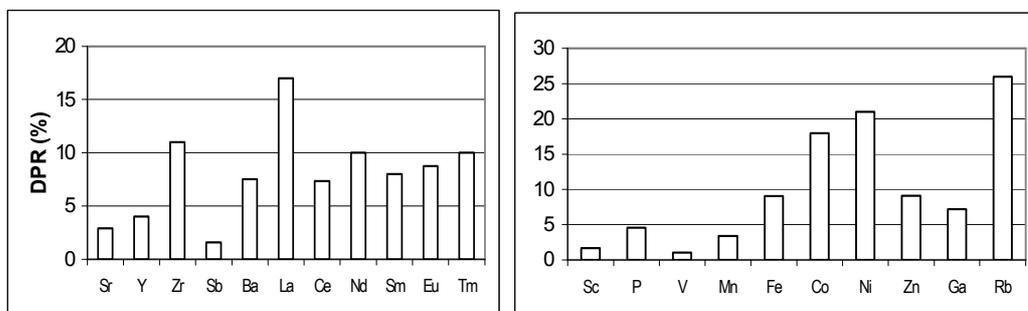


Figura 4.20 - Repetitividades na determinação da concentração de elementos no alvo basalto GSJ, JB-2 (1:5).

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 mg kg⁻¹ ou %, quando indicado.

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)	
	<i>Certificados*</i>	<i>Este trabalho</i>
Sc	54	59 ± 1
P	440	330 ± 15
V	578	580 ± 6
Cr	27	26 ± 31
Mn	1550	1760 ± 60
Fe	10,0 %	(11,0 ± 1,0) %
Co	40	44 ± 8
Ni	14	14 ± 3
Zn	110	110 ± 10
Ga	17	13,9 ± 1,0
Rb	6,2	6,5 ± 1,7
Sr	178	172 ± 5
Y	25	25 ± 1
Zr	51	55 ± 6
Sb	0,270	0,310 ± 0,005
Ba	208	226 ± 17
La	2,4	2,4 ± 0,4
Ce	6,8	6,8 ± 0,5
Nd	6,7	7,0 ± 0,7
Sm	2,3	2,5 ± 0,2
Eu	0,86	0,80 ± 0,07
Tm	0,45	0,38 ± 0,04

(*) Observação: Não foram encontrados na literatura os respectivos DP's ou incertezas dos valores para este material de referência.

Outros basaltos e folhelhos: Nas figuras 4.21 a 4.24 são apresentados os resultados obtidos com os basaltos USGS BHVO-2, BCR-2, BIR-1 e os folhelhos SGR-1, SCo-1 e SDO-1; dados complementares encontram-se no ANEXOS III e IV.

Na Figura 4.21 é mostrado um diagrama log-log com a comparação entre os resultados obtidos neste trabalho para os três basaltos (31 elementos, 54 concentrações diferentes, ou seja, 31 analitos em 54 concentrações diferentes) e os valores certificados. Como tendência geral, observa-se uma boa concordância, visto pelos parâmetros de correlação (Figura 4.21), mostrando que a metodologia aqui desenvolvida produz, dentro da sua própria incerteza, resultados exatos e de aceitável repetitividade (Figura 4.22). Os resultados numéricos individuais para cada elemento (e o isótopo utilizado) e amostra se encontram nos ANEXOS III e

IV. Mesmo para a maioria dos elementos considerados “problemáticos” (exemplos: Mn, Ni, Rb, Sr, Ti, V e Zn), devido às interferências espectrais identificadas, obteve-se aceitável concordância com as concentrações certificadas.

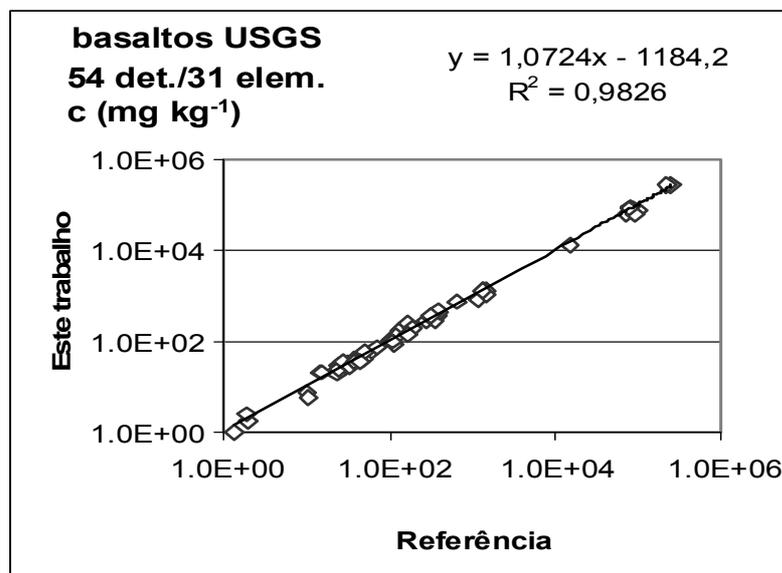


Figura 4.21 – Correlação para os elementos principais e traços em três basaltos da USGS analisados por LA-ICPMS.

Os resultados obtidos para o segundo grupo de materiais geológicos de referência, folhelhos (rochas sedimentares), foram menos exatos e repetitivos do que os obtidos em granito e basaltos (rochas ígneas, Figuras 4.23 e 4.24), mostrando que os alvos-padrão preparados neste trabalho têm as suas restrições, quando utilizados como padrões de calibração para análise de rochas de natureza e composição química muito diferentes.

Devido à limitada disponibilidade de materiais de referência geológicos para a realização do presente trabalho, infelizmente, não foi possível confeccionar curvas de calibração “sob medida” para cada tipo de rocha e ter ainda material de referência independente para a validação da metodologia. Esta limitação será superada com a aquisição de novos MRCs de tipos de rochas diversas e com a preparação de um acervo de padrões-alvo, que certamente contribuirão para a melhoria dos resultados.

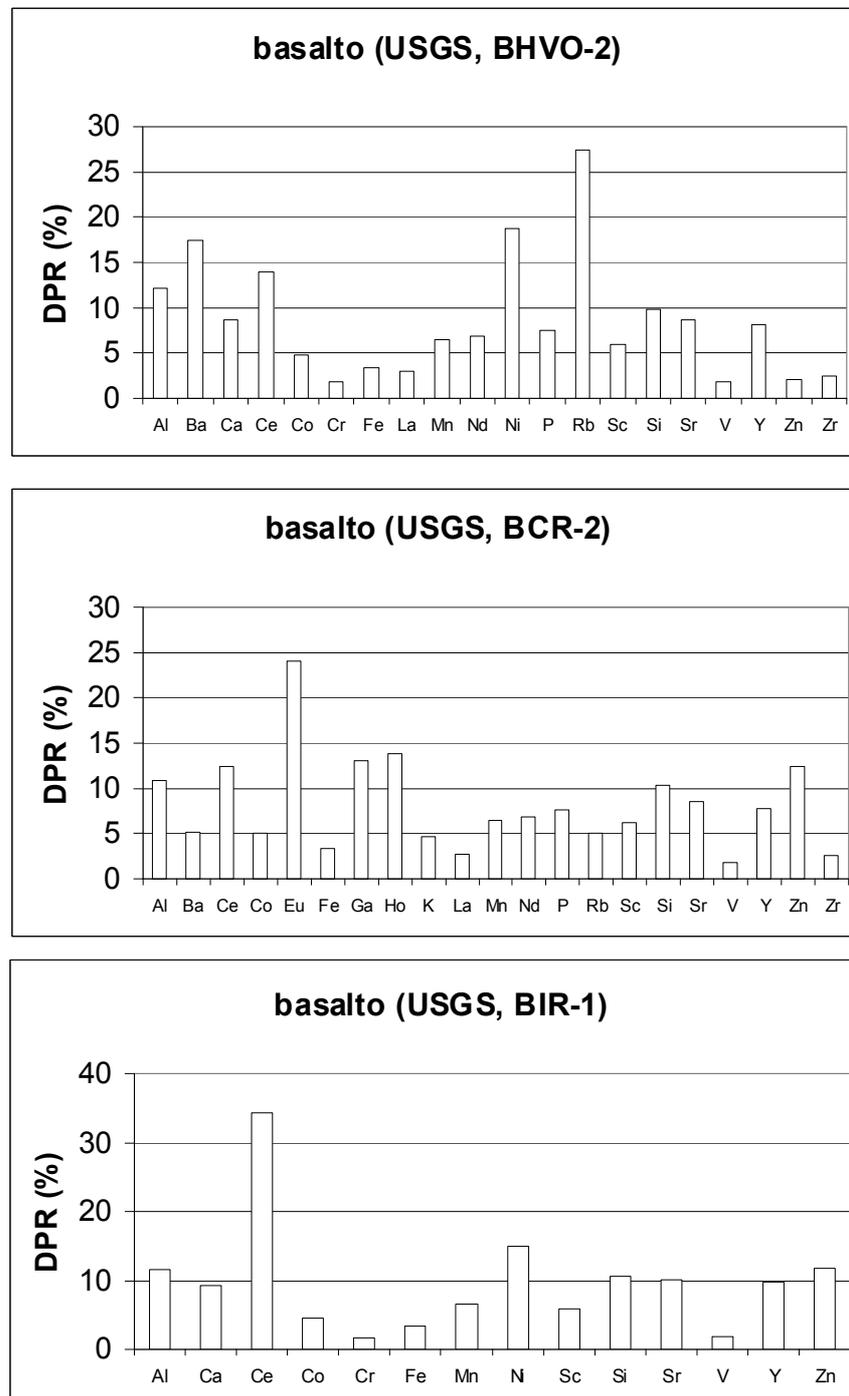


Figura 4.22 – Repetitividade dos resultados de concentração obtidos por LA-ICPMS em três basaltos da USGS.

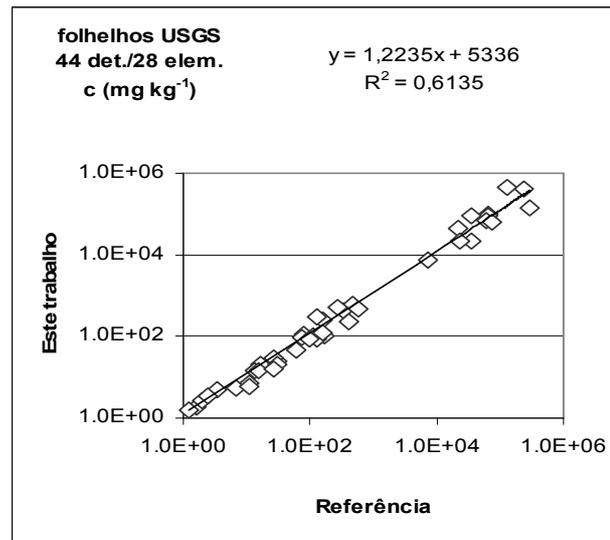


Figura 4.23 – Correlação entre as concentrações esperadas e as determinadas por LA-ICPMS em três folhelhos da USGS, para 6 elementos principais e 22 elementos traços.

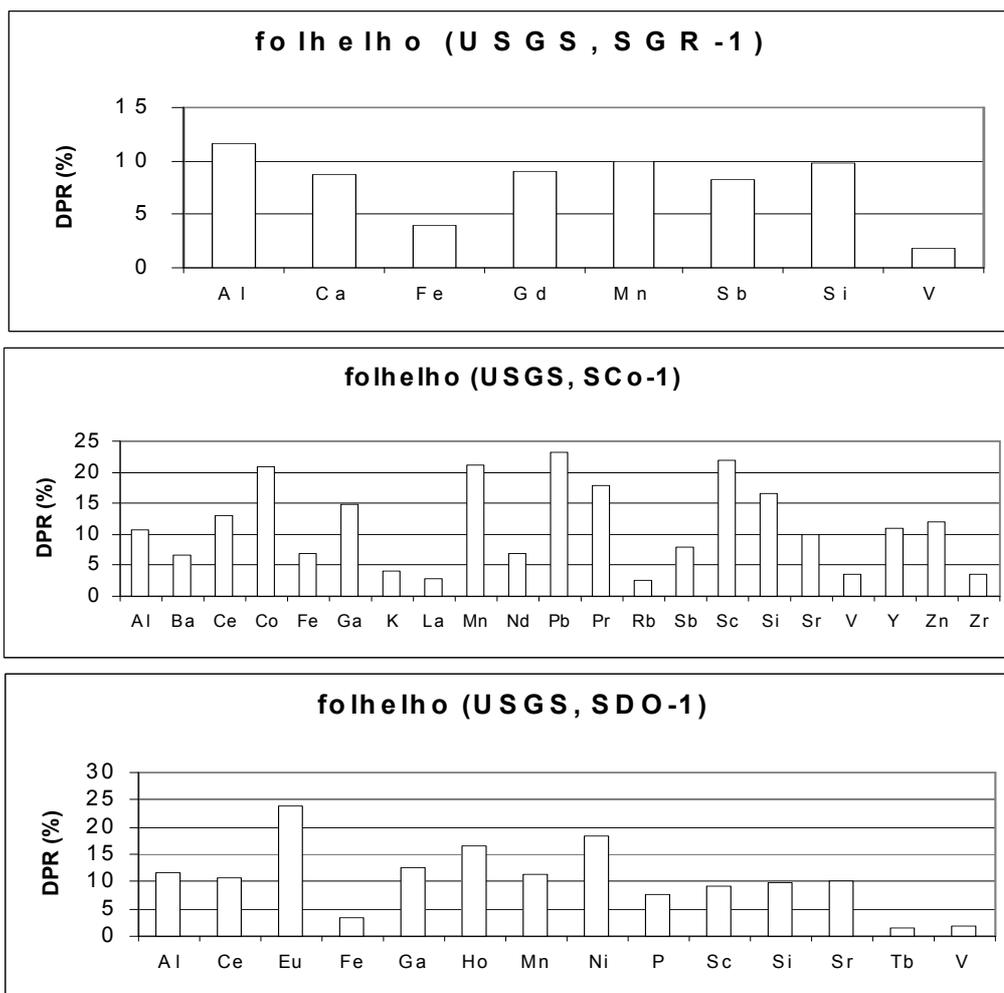


Figura 4.24 – Repetitividades (DPRs) obtidas na determinação de três folhelhos USGS por LA-ICPMS.

4.5.4 Resultados obtidos pelo método semi-quantitativo (TotalQuant II[®])

O TotalQuant II[®] é um método semi-quantitativo de calibração que consiste na utilização de um único padrão multielementar para determinar a sensibilidade (resposta) do instrumento em toda a faixa de massas. Os fatores de resposta de analitos não especificados no padrão são interpolados através das intensidades de massas próximas. Com esta rotina de cálculo, podem-se determinar elementos quando não se dispõe de um próprio padrão deles (p.ex. algum elemento não certificado num MRC). Este processo de interpolação resulta, entretanto, em maiores incertezas no fator de resposta (cps L/ μ g); por isso, é desejável ter o maior número de elementos no padrão e, preferencialmente, sempre o analito de interesse. A incerteza nos resultados é em torno de 30 %, podendo aproximar-se de 10 %, no caso de um grande número de elementos certificados (> 40) no padrão de calibração. A calibração com um único ponto (além do zero) tem a grande vantagem de permitir recalibrações freqüentes do instrumento (p.ex. depois de cada 10 ou 20 amostras analisadas), sem perda considerável de tempo de medição. Re-calibrações freqüentes podem ser necessárias se um *drift* dos sinais é observado, por exemplo, devido à deposição de material no cone de amostragem, contaminação da(s) lente(s) iônica(s), ou em razão de outros efeitos.

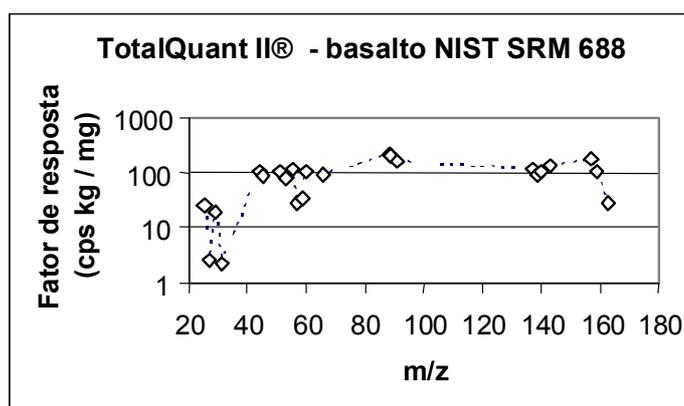


Figura 4.25 – Fatores de resposta em LA-ICPMS obtidos com o padrão-alvo SRM 688 (basalto, 1:5) para análise semi-quantitativa com o programa TotalQuant II[®] e sem utilização do padrão interno de In-115. Foram utilizados 26 elementos para o cálculo dos fatores de resposta.

Para atualização dos fatores de resposta do Elan 5000 ICPMS no modo TotalQuant II[®] foram testados os alvos preparados a partir do NIST SRM 688 e SRM 278, na proporção amostra:fundente de 1:5. Foram utilizados 26 elementos para a atualização desses fatores; um gráfico típico é mostrado na Figura 4.25.

A título de teste, submeteu-se à análise semi-quantitativa os vidros borato 1:5 do basalto BCR-2, da obsidiana NIST SRM 278 e do folhelho (USGS, SCo-1), usando os fatores de resposta determinados com o padrão-alvo SRM 688 (basalto, 1:5), vide Figura 4.25. Nas Figuras 4.26 a 4.28 são mostrados gráficos de correlação (log-log), para os três tipos de rocha. As repetitividades nas medidas foram semelhantes às observadas anteriormente, já que dependem essencialmente do processo de ablação a laser.

Para todos os três tipos de rocha observou-se concordância aceitável entre os valores esperados (certificados) e os determinados no modo semi-quantitativo TotalQuant II[®], mostrando que este tipo de calibração, com as suas vantagens e limitações já mencionadas, é um alternativa interessante para a análise rotineira de rochas, como já mostrado por Pereira et al. (2001) na determinação de algumas centenas de amostras de rochas obsidianas e artefatos arqueológicos por LA-ICPMS.

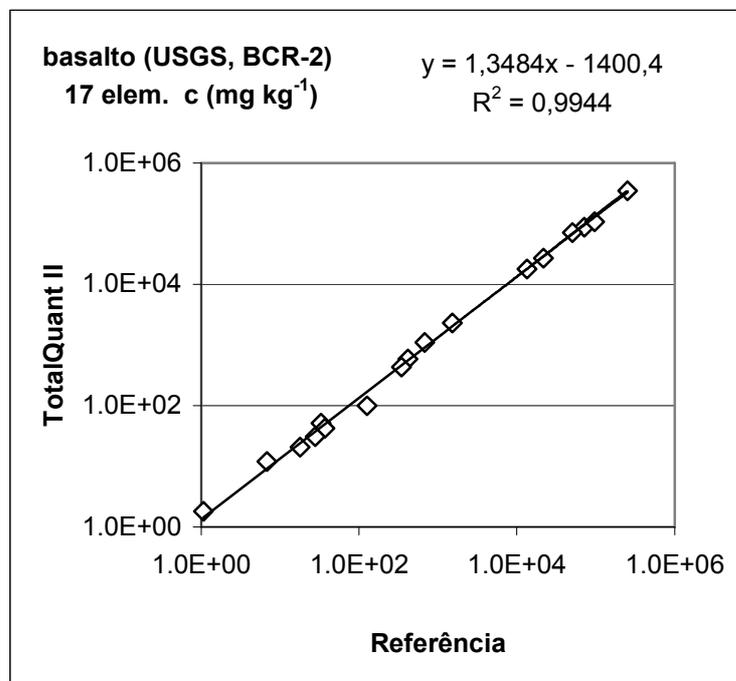


Figura 4.26 - Correlação entre as concentrações esperadas e as determinadas por LA-ICPMS no material de referência USGS BCR-2. Obtida pelo método TotalQuant II[®], para 6 elementos principais e 11 elementos traços.

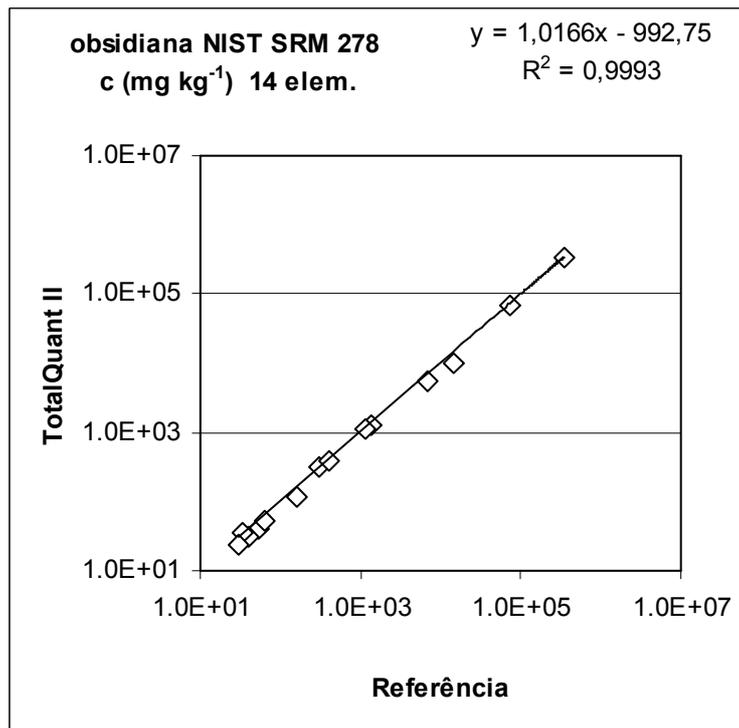


Figura 4.27 - Correlação entre as concentrações esperadas e as determinadas por LA-ICPMS no material de referência obsidiana NIST SRM 278. Obtida pelo método TotalQuant II[®], para 8 elementos principais e 6 elementos traços.

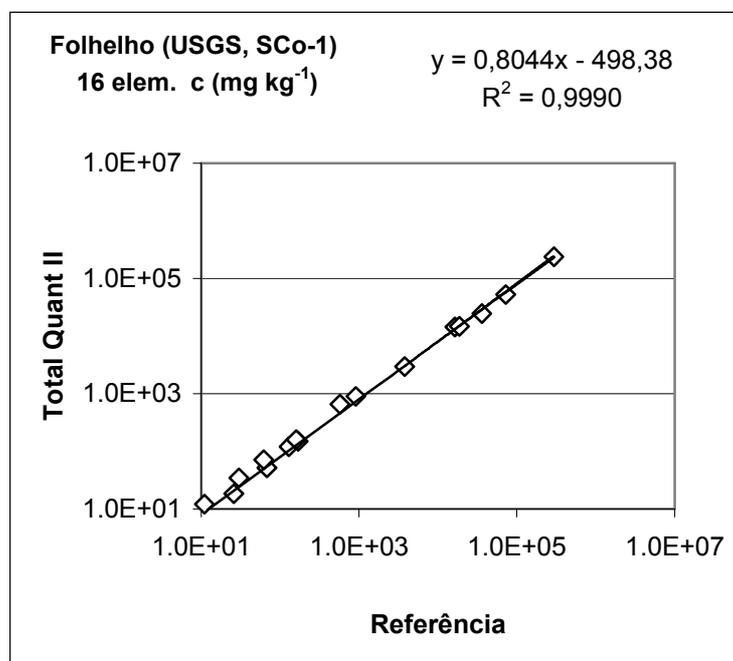


Figura 4.28 - Correlação entre as concentrações esperadas e as determinadas por LA-ICPMS no material geológico de referência USGS SCo-1 (folhelho). Obtida pelo método TotalQuant II[®], para 7 elementos principais e 9 elementos traços.

4.6

Aplicação da metodologia quantitativa na análise de basaltos provenientes da bacia petrolífera de Campos (RJ)

O objetivo principal deste trabalho foi a introdução e validação do método aqui proposto e não a sua aplicação em estudos geoquímicos. Por isso, este capítulo apresenta apenas três exemplos de análise de rochas basálticas da bacia de Campos (RJ) que já foram previamente analisadas pelos laboratórios de ICP-MS e de XRFA do CENPES (PETROBRAS). Uma comparação dos resultados referentes aos três métodos diferentes utilizados (e de três laboratórios envolvidos) permitirá, de forma indireta, a validação ou não dos resultados obtidos. Num total, foram quantificados 23 elementos, incluindo 9 principais. Na Figura 4.29 estão apresentadas as repetitividades de concentrações para elementos menores e traços, e apenas para Cr, Nb e Gd no b90, e Tm no b73, o DPR foi $> 15\%$. Os DPRs de concentração, para os elementos principais, ilustrados na Figura 4.31, são $< 15\%$, exceto para Ba.

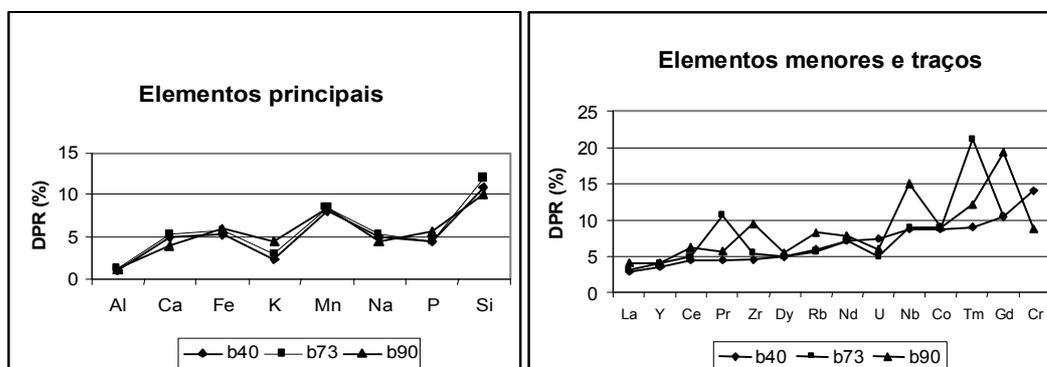


Figura 4.29 – Repetitividades observadas na determinação de elementos principais, menores e traços em três rochas basálticas da bacia de Campos.

As correlações entre os resultados deste trabalho e os reportados pelo Laboratório de ICP-MS do CENPES podem ser consideradas satisfatórias como mostra a Figura 4.30 (em escala linear), na qual os elementos da faixa de concentração de 0 a 300 mg kg^{-1} são representados. Exemplificada pela rocha basáltica b40, a Tabela 4.12 mostra de forma mais explícita a satisfatória concordância obtida entre as três técnicas analíticas utilizadas (LA-ICPMS, SN-ICPMS e XRFA). A Figura 4.31 reúne os resultados de elementos traços nas três

rochas analisadas pelo CENPES e na PUC-Rio, confirmando o bom desempenho das diferentes técnicas empregadas.

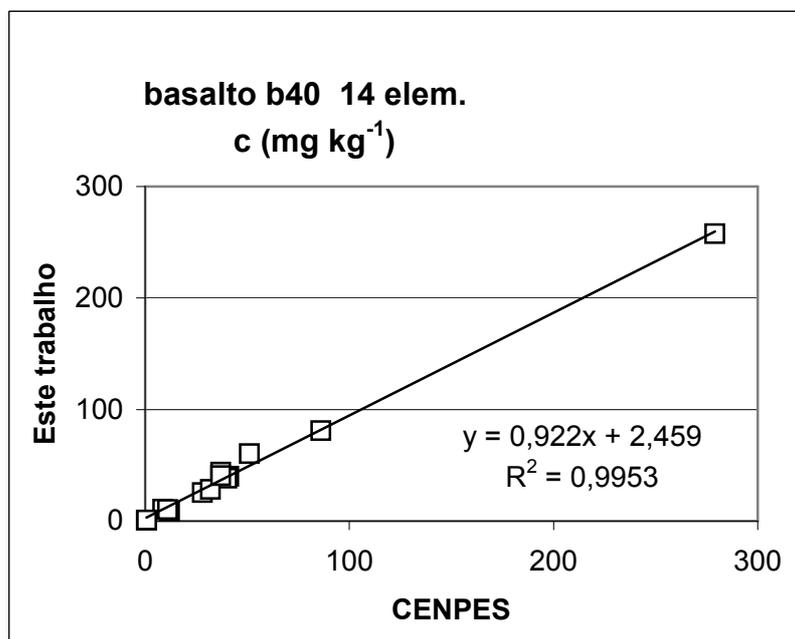


Figura 4.30 - Correlação dos resultados de concentração de elementos na faixa de 0 a 300 mg kg⁻¹ na rocha basáltica b40, determinados neste trabalho por LA-ICPMS e no CENPES por SN-ICPMS.

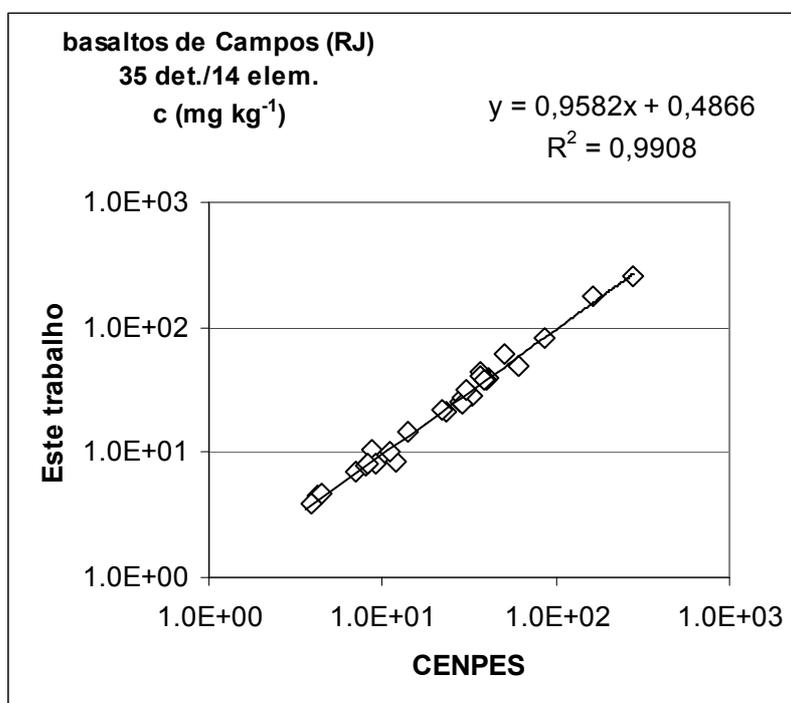


Figura 4.31 - Correlação dos resultados de concentração (em mg kg⁻¹) para os três basaltos da bacia de Campos analisados neste trabalho por LA-ICPMS, e pelo CENPES por SN-ICPMS.

Tabela 4.12 - Comparação dos resultados (em mg kg⁻¹) reportados por três laboratórios utilizando técnicas analíticas diferentes (rocha basáltica b40).

Elemento	Este Trabalho (LA-ICPMS)	CENPES	
		SN-ICPMS	XRFA
Al	62.000 ± 600	-	66.000
Ba	440 ± 90	-	600
Ca	37.800 ± 1.800	-	57.100
Ce	80 ± 4	86	-
Co	40 ± 3	41	-
Cr	44 ± 6	37	-
Dy	11,0 ± 0,5	9,0	-
Fe	75.000 ± 4.000	-	119.000
Gd	9 ± 1	12	-
K	11.400 ± 300	-	15.300
La	38 ± 1	40	-
Mn	1.100 ± 90	1.700	-
Na	12.400 ± 600	-	21.600
Nb	25 ± 2	28	-
Nd	60 ± 4	51	-
P	1.100 ± 50	-	2.600
Pr	10,0 ± 0,5	11	-
Rb	28 ± 2	32	-
Si	190.000 ± 20.000	-	228.000
Tm	1,0 ± 0,1	0,6	-
U	1,0 ± 0,1	0,8	-
Y	41 ± 1	37	-
Zr	260 ± 10	280	-

Do ponto de vista geoquímico, os elementos do grupo das terras raras (ETRs) são importantes indicadores para interpretações sobre a gênese de rochas e processos de alteração (hidrotermalismo, metasomatismo, intemperismo, etc). Por isso, a determinação desses elementos (idealmente todo o grupo) em rochas é de grande relevância. Existem diferentes maneiras de se apresentar os resultados de ETRs em rochas, dependendo da finalidade da interpretação geoquímica. Uma delas é a normalização das concentrações de ETRs num determinado tipo de rocha por um padrão de referência (Rollinson, 1993). Em caso de rochas ígneas, o condrito meteorítico é mais frequentemente utilizado.

Para ilustrar esta metodologia, a qual poderá ser utilizada, por exemplo, para diferenciar campos de exploração de petróleo geologicamente distintos, os resultados dos ETRs, determinados por LA-ICPMS nas três rochas da bacia de Campos, foram utilizados para a construção de um diagrama de condritos (*chondritic plot*). Foram incluídos no mesmo gráfico resultados de um “basalto médio” (Roessler&Lange, 1976), apenas para verificar a semelhança (ou não) entre eles (Figura 4.32). Observa-se um perfil de ETRs semelhante entre os basaltos de Campos, e uma anomalia negativa de cério no basalto (BAM) incluído para comparação. Esta anomalia negativa de Ce é geralmente explicada pela depleção deste elemento durante mudanças no ambiente redox em que a espécie Ce(IV) é separada dos lantanídeos trivalentes.

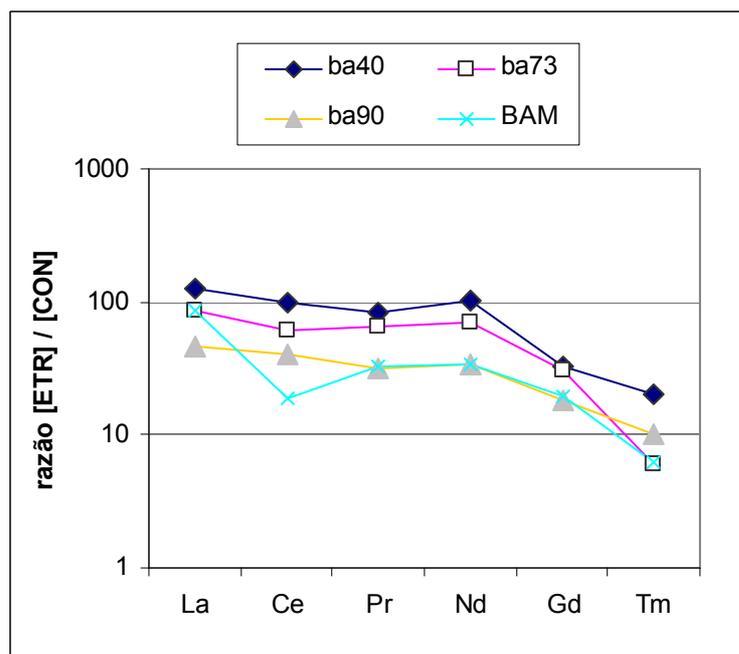


Figura 4.32 - Diagrama logarítmico das concentrações dos lantanídeos em rochas basálticas da bacia de Campos e no basalto médio [BAM], normalizadas para o condrito meteorítico [CON].