UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

A IMPLANTAÇÃO DE ROTINA, E SEU REFINAMENTO, PARA A DETERMINAÇÃO
DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM MATERIAIS GEOLÓGICOS POR ICP-OES E
ICP-MS. APLICAÇÃO AO CASO DOS GRANITÓIDES DE PIEDADE-IBIÚNA (SP) E
CUNHAPORANGA (PR).

Margareth Sugano Navarro

Orientador: Prof. Dr. Horstpeter Herberto Gustavo José Ulbrich

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

São Paulo

2004

Dedico este trabalho ao meu pai (em memória), à minha mãe e à minha irmã pelo incentivo constante no caminho dos estudos e ao meu esposo por caminhar junto.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Horstpeter Herberto Gustavo José Ulbrich pela orientação durante a elaboração do trabalho.

À química Sandra Andrade pela orientação técnica, debates, críticas e sugestões fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos colegas do laboratório Marinês Lopes da Silva e Ricardo da Silva Cardenete pelo auxílio nas práticas rotineiras do laboratório de química.

Ao Prof. Dr. Valdecir de Assis Janasi pelos dados fornecidos e discussões sobre resultados e procedimentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo apoio financeiro no período de Março à Agosto de 2002 (Processo: 131477/2002-1).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo apoio financeiro no período de Setembro de 2002 à Fevereiro de 2004 (Processo: 02/04080-4).

Ao Instituto de Geociências pela infraestrutura que possibilitou a realização do curso de pós-graduação.

Sumário

Dedicatória.....	ii
Agradecimentos.....	iii
Lista de figuras.....	vi
Lista de tabelas.....	viii
Resumo.....	x
Abstract.....	xi
1. Introdução	1
2. Revisão da literatura.....	2
2.1. <i>Os Elementos Terras Raras.....</i>	<i>2</i>
2.2. <i>ETR em estudos geológicos .....</i>	<i>4</i>
2.3. <i>Normalização condrítica .....</i>	<i>6</i>
2.4. <i>Técnicas analíticas para a análise de ETR.....</i>	<i>8</i>
3. Objetivo da pesquisa.....	10
4. Instrumentação	11
4.1. <i>ICP-OES.....</i>	<i>11</i>
4.2. <i>Nebulizador ultrassônico.....</i>	<i>11</i>
4.3. <i>ICP-MS.....</i>	<i>12</i>
4.4. <i>Forno de microondas.....</i>	<i>12</i>
5. Materiais utilizados.....	13
5.1. <i>Reagentes químicos.....</i>	<i>13</i>
5.2. <i>Materiais geológicos .....</i>	<i>13</i>
6. Refinamento da rotina de análise ETR por ICP-OES.....	14
6.1. <i>Método implantado (método 1) .....</i>	<i>14</i>
6.2. <i>Limitações do método .....</i>	<i>16</i>
6.3. <i>Refinamento do procedimento tradicional (método 2) .....</i>	<i>23</i>
6.4. <i>Resultados obtidos .....</i>	<i>23</i>
7. Procedimentos de abertura de amostras geológicas para ICP-MS	26
7.1. <i>Ataque ácido em forno de microondas .....</i>	<i>26</i>
7.2. <i>Fusão alcalina (seguida por separação cromatográfica).....</i>	<i>28</i>

7.3. Ataque ácido em bombas Parr.....	32
8. Desenvolvimento da rotina de análise de ETR por ICP-MS.....	33
8.1. <i>Procedimentos iniciais</i>	33
8.1.1. <i>Otimização do equipamento</i>	33
8.1.2. <i>Testes de brancos</i>	35
8.1.3. <i>Descontaminação dos materiais utilizados</i>	36
8.2. <i>ETR em rochas básicas (rotina reebásicas)</i>	40
8.3. <i>ETR em rochas ácidas (rotina reeácidas)</i>	42
9. Correções aplicadas aos dados do ICP-MS.....	44
9.1. <i>Drift instrumental</i>	44
9.2. <i>Interferências da matriz</i>	46
9.2.1. <i>Interferências isobáricas</i>	47
9.2.2. <i>Interferências moleculares</i>	47
9.2.3. <i>Interferências não espectroscópicas</i>	51
10.Resultados e Discussão	56
10.1. <i>Rochas básicas</i>	56
10.2. <i>Rochas ácidas</i>	65
10.2.1. <i>Ataque ácido em forno de microondas</i>	65
10.2.2 <i>Fusão alcalina (seguida por separação cromatográfica)</i>	82
10.2.3 <i>Ataque ácido em bombas tipo Parr</i>	82
11.Validação do método	84
11.1. <i>Testes estatísticos</i>	84
11.2. <i>Linearidade do método</i>	118
11.3. <i>Normalização condritica</i>	118
12.Aplicação ao caso dos granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) e Cunhaporanga (PR)	120
13.Conclusões	127
Referências bibliográficas.....	128

Lista de figuras

Figura 1	Abundância ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dos ETR na crosta superior (Taylor & McLennan, 1985) e em meteoritos condríticos (Henderson, 1996).....	7
Figura 2	Valores recomendados ou certificados de ETR para os materiais de referência JR-2, JA-2, JGb-1, JG-3, JB-1a e AC-E, comparados com os valores obtidos (neste trabalho) por ICP-OES, normalizados para os valores condríticos (ver Navarro et al., 2002).....	22
Figura 3	Valores obtidos, por ICP-OES, para os granitóides do complexo de Piedade-Ibiúna (SP), normalizados para os valores condríticos.	22
Figura 4	Resultados obtidos para ETR em materiais de referência de rochas básicas.	25
Figura 5	Resultados obtidos para ETR em amostras de anfibolitos utilizando o procedimento modificado.....	25
Figura 6	Perfis de extração de ETR em colunas cromatográficas, após abertura por fusão alcalina, obtidos nos testes de otimização do procedimento de separação.....	30
Figura 7	Funções lineares para a determinação dos fatores de recuperação nos materiais de referência internacionais geológicos em estudo.....	54
Figura 8	Dados de correlação entre os valores obtidos e recomendados (em $\mu\text{g.g}^{-1}$), determinados no teste das rochas básicas – rotina “reebásicas” - para diversos materiais de referência.	62
Figura 9	Dados de correlação entre os valores obtidos e recomendados (em $\mu\text{g.g}^{-1}$), determinados no segundo teste das rochas ácidas – rotina “reeácidas” - para diversos materiais de referência.	74
Figura 10	Representação gráfica dos resultados do teste t obtidos em ataque por microondas.	96
Figura 11	Correlação entre resultados obtidos e recomendados (ataque em microondas).	97
Figura 12	Representação gráfica dos resultados do teste t obtidos em ataque por fusão.	109
Figura 13	Correlação entre resultados obtidos e recomendados (ataque por fusão).	110

- Figura 14** Comparação entre os valores obtidos neste trabalho por fusão alcalina e os valores recomendados para materiais de referência internacionais geológicos..... 119
- Figura 15** Comparação entre os valores obtidos neste trabalho por ataque ácido em forno de microondas e os valores recomendados para materiais de referência internacionais geológicos..... 119
- Figura 16** Comparação entre os valores obtidos por ICP-MS neste trabalho (símbolos preenchidos) e valores obtidos previamente por INAA ou ICP-MS (símbolos abertos) (Janasi, com. pessoal) para os granitóides do Complexo de Piedade-Ibiúna (SP), normalizados para os valores condriticos..... 124
- Figura 17** Comparação entre os valores obtidos por ICP-MS neste trabalho (símbolos preenchidos) e valores obtidos previamente por ICP-OES (símbolos abertos) para os granitóides do complexo de Cunhaporanga (PR), normalizados para os valores condriticos. 126

Lista de tabelas

Tabela 1 Pesos atômicos e configurações eletrônicas dos elementos terras raras (Henderson, 1984).....	3
Tabela 2 Valores condriticos usados para a normalização de ETR neste trabalho. Valores ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Taylor & McLennan, 1985.	8
Tabela 3 Condições operacionais e parâmetros instrumentais do ICP-OES	11
Tabela 4 Condições operacionais e parâmetros instrumentais do ICP-MS	12
Tabela 5 Comprimentos de ondas utilizados para leituras dos ETR por ICP-OES e valores dos limites de detecção (3σ) e de quantificação (10σ) em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (método baseado no trabalho de Watkins & Nolan, 1992).	15
Tabela 6 Elementos interferidos, interferentes e os coeficientes para a correção dos resultados.	16
Tabela 7 Valor médio dos resultados obtidos em materiais de referência (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) pela metodologia ICP-OES, e comparação com valores certificados ou recomendados (Govindaraju, 1995; Itoh et al, 1993).	18
Tabela 8 Valores condriticos alternativos (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) usados para a normalização de ETR (Boynton, 1984).....	19
Tabela 9 ETR nos granitóides de Piedade-Ibiúna: comparação entre os valores obtidos (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) por ICP-OES e INAA.	21
Tabela 10 ETR nos granitóides de Piedade-Ibiúna: comparação entre os valores obtidos (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) por ICP-OES e ICP-MS.	21
Tabela 11 Limites de detecção (3σ) e quantificação (10σ) obtidos utilizando o procedimento modificado (valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$).	24
Tabela 12 Condições de ataque em forno de microondas.....	27
Tabela 13 Programas 1 e 2 de secagem das amostras.....	28
Tabela 14 Variações de condições nos testes de otimização da separação cromatográfica	29
Tabela 15 Condições limites para otimização do ELAN 6100 DRC.	34
Tabela 16 Resultados obtidos para as análises de ácidos e águas durante o teste de brancos	37
Tabela 17 Limites de detecção (3σ) e de quantificação (10σ) para o programa “reebásicas”. 41	

Tabela 18 Limites de detecção (3σ) e de quantificação (10σ) para o programa “reeácidas”...	43
Tabela 19 Espécies interferentes na análise de ETR.	50
Tabela 20 Razões de produção de óxidos no plasma: (a) obtidas neste trabalho; (b) apresentadas no trabalho de Aries et al (2000).	51
Tabela 21 Equações para correções de interferências na análise de ETR (o número entre aspas corresponde à massa analisada).	51
Tabela 22 Comparação entre os resultados obtidos com o procedimento de padronização interna (PI In-Pt), calibração externa (CE) e valores recomendados para os materiais de referência internacionais geológicos JR-1, SDC-1, GSP-2, JG-3 e SY-4 (valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$).	55
Tabela 23 Resultados obtidos no teste da rotina “reebásicas” com materiais de referência diversos.	57
Tabela 24 Primeiro conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas ácidas.	67
Tabela 25 Segundo conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas ácidas.	70
Tabela 26 Métodos alternativos de abertura de amostra.	79
Tabela 27 Resultados obtidos (em $\mu\text{g g}^{-1}$) em testes alternativos de abertura de amostra.	80
Tabela 28 Resultados dos testes estatísticos (abertura por microondas).	88
Tabela 29 Resultados dos testes estatísticos (abertura por fusão).	105
Tabela 30 Comparação entre os resultados obtidos através do ataque ácido em forno de microondas e bombas Parr para materiais de referência internacionais geológicos.	116
Tabela 31 Resultados obtidos para os granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) por ataque ácido em forno de microondas e bombas Parr e posterior análise por ICP-MS.	122
Tabela 32 Resultados obtidos para os granitóides de Cunhaporanga (PR) por ataque ácido em forno de microondas e posterior análise por ICP-MS. Comparação com dados obtidos por ICP-OES.	123

Resumo

No presente trabalho são descritas as etapas de desenvolvimento e implantação das rotinas analíticas utilizando ICP-OES e ICP-MS para a determinação de elementos terras raras em materiais geológicos. A implantação inclui determinações comparativas de vários granitóides dos maciços ou complexos Ibiúna-Piedade, SP, e Cunhaporanga, PR, já previamente analisados por meio de ICP-MS e INAA (Universidade Kansas, em Lawrence, USA).

Através de uma pequena modificação no método inicial, os limites de detecção para a análise dos ETR por ICP-OES foram melhorados para concentrações próximas à 10 vezes o condrito. Porém para a análise de ETR em materiais geológicos com valores inferiores a estes é necessária a utilização de uma técnica mais sensível como o ICP-MS.

A técnica ICP-MS não é livre de problemas sendo necessárias correções de interferências moleculares e *drift* instrumental para a obtenção de resultados com precisão e exatidão adequados.

Realizou-se a etapa de validação do método utilizando materiais de referência internacionais geológicos. A análise estatística dos resultados obtidos utilizando três métodos de abertura de amostra (ataque ácido em forno de microondas, em bombas tipo Parr e fusão alcalina) mostrou a possibilidade de utilização do ataque ácido em forno de microondas e da fusão alcalina com posterior separação cromatográfica como alternativas eficientes para a determinação de ETR apesar da baixa eficiência nas recuperações dos elementos Zr e Hf em rochas ácidas e gnáissicas equivalentes.

Abstract

The steps for the development of the analytical routines leading to the determination of the rare earth elements (REE) with the use of ICP-AES and ICP-MS techniques are discussed in this contribution. The set-up of these routines was also evaluated with determinations of REE in several granitoid rocks from the Piedade-Ibiuna (SP) and Cunhaporanga (PR) complexes, and the results compared with those obtained in other laboratories (University of Kansas, Lawrence) with ICP-MS and INAA.

The work previously performed for the adaptation of REE determination with ICP-AES was reviewed, allowing analyses to be realized with better results for concentrations close to 10 times the chondrite value. At lower concentrations, REE analysis have to be performed with ICP-MS.

The ICP-MS technique shows much better accuracy and precision than ICP-AES, but presents problems of its own. Instrumental drift corrections, as well as corrections due to molecular interferences, are mandatory. Evaluation of the successfully adapted routines was realized analyzing international reference materials several times and applying statistical tests. A comparison of results with three dissolution techniques (acid attack in microwave oven, use of Parr type bombs, and alkaline fusion with borates) showed that both acid attack and alkaline fusion with later chromatographic separation are rather efficient alternatives for the determination of REE, although Zr and Hf are not fully recovered in many acid igneous and equivalent gneissic rocks.

1. Introdução

O presente trabalho apresentará as etapas de desenvolvimento para a implantação das rotinas analíticas para a determinação de Elementos Terras Raras (ETR) utilizando as técnicas de Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), equipamento recentemente instalado no Laboratório de Química e ICP no Departamento de Mineralogia e Geotectônica do IGc-USP, e o refinamento da técnica já implantada para trabalho idêntico (com prévia separação cromatográfica) utilizando Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

Diversos estudos e testes foram necessários a fim de identificar as interferências existentes nas metodologias, minimizando-as e corrigindo-as para a efetiva implantação das rotinas analíticas em questão.

A metodologia ICP-OES, previamente implantada, foi refinada para a otimização dos níveis de detecção, principalmente para os ETR existentes em teores menores de 10 vezes os do condrito (Navarro et al., 2002).

Maior ênfase foi dada à técnica ICP-MS devido às várias etapas envolvidas na implantação de uma rotina analítica em um equipamento recém adquirido. As etapas iniciais consistiram em testes com os “brancos” e os ácidos a serem utilizados. Foram realizados procedimentos de otimização das condições gerais de funcionamento do equipamento, além de calibrações específicas para a rotina em questão, como a linearização entre os detectores analógico e digital.

Seqüencialmente foram estudados três métodos para a abertura de amostras geológicas: ataque ácido em forno de microondas, em bombas tipo Parr e fusão alcalina. Através da preparação de soluções de materiais de referência internacionais geológicos foram obtidas curvas de calibração para os ETR e identificação de possíveis interferências.

Após serem estabelecidas as etapas de abertura de amostras, foram efetuadas análises quantitativas de materiais de referência internacionais geológicos para interpretações estatísticas dos dados e validação do método.

O trabalho foi finalizado com a análise de ETR em amostras selecionadas de granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) e Cunhaporanga (PR).

2. Revisão da literatura

2.1. *Os Elementos Terras Raras*

Os elementos terras raras, do lantânio ao lutécio (números atômicos do 57 ao 71), são membros do grupo IIIA na tabela periódica e todos possuem propriedades químicas e físicas muito similares. Esta uniformidade é causada pela natureza das configurações eletrônicas desses elementos (Tabela 1) gerando o estado de oxidação 3^+ , particularmente estável, e um pequeno, porém constante, decréscimo do raio iônico com o aumento do número atômico para um dado número de coordenação. Apesar da similaridade do comportamento químico, estes elementos podem ser fracionados, uns dos outros, por diversos processos petrológicos e mineralógicos. A grande variedade de tipos e tamanhos dos poliedros de coordenação de cátions nos minerais formadores de rochas permite a realização deste fracionamento químico, um fenômeno de consequências importantes na geoquímica.

Em 1968 a IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) recomendou que o termo “elementos terras raras” deveria referir-se aos elementos escândio, ítrio, lantânio e os lantanídeos (do cério ao lutécio). Este uso, porém, não tem sido adotado na literatura geoquímica.

Neste trabalho, em conformidade com o uso corrente em geoquímica, serão considerados como elementos terras raras o grupo de 15 elementos (lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio) com números atômicos variando de 57 (La) a 71 (Lu). O elemento promécio, devido à rápida desintegração de seus isótopos, não ocorre na natureza e, portanto, não será considerado no presente trabalho.

É conveniente e usual dividir os ETR em dois subgrupos: elementos terras raras leves (ETRL) do La ao Sm e elementos terras raras pesados (ETRP) do Gd ao Lu. Ocasionalmente utiliza-se o termo elementos terras raras médios (ETRM) para os elementos do Pm ao Ho. Esta divisão leva em consideração os pesos atômicos apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Pesos atômicos e configurações eletrônicas dos elementos terras raras (Henderson, 1984)

Número atômico	Peso atômico g.mol ⁻¹	Símbolo	Raio do íon trivalente em coordenação octaédrica (Å)	Configuração eletrônica do estado fundamental	Configuração eletrônica do íon trivalente
57	138,9055	La	1,032	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰
58	140,12	Ce	1,01	[Xe] 4f ² 6s ²	[Xe] 4f ¹
59	140,9077	Pr	0,99	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²
60	144,24	Nd	0,983	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³
61	145	Pm		[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
62	150,4	Sm	0,958	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
63	151,96	Eu	0,947	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
64	157,25	Gd	0,938	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷
65	158,9254	Tb	0,923	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
66	162,50	Dy	0,912	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
67	164,9304	Ho	0,901	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
68	167,26	Er	0,890	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
69	168,9342	Tm	0,880	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
70	173,04	Yb	0,868	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³
71	174,97	Lu	0,861	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴

Os ETR são muito eletropositivos e, portanto, seus compostos são geralmente iônicos. Do ponto de vista mineralógico, estes compostos são óxidos, haletos, carbonatos, fosfatos e silicatos, e alguns boratos, arsenatos, e outros, não existindo os sulfetos. Os raios iônicos são relativamente grandes e, portanto, as reações de substituição envolvem em geral cátions grandes como cálcio ou estrôncio, sendo freqüentemente necessário um balanceamento de carga. O estado de oxidação mais comum é o trivalente, com európio e cério existindo também nos estados divalente e tetravalente, respectivamente. Os controles sobre os diferentes estados de oxidação do Eu ou do Ce em um dado sistema ainda são pouco conhecidos, mas dependem principalmente da temperatura, pressão, composição e condições redox (Henderson, 1996).

O arranjo dos elétrons ao redor do núcleo dos diferentes ETR é um fator determinante de suas propriedades. A configuração eletrônica dos ETR envolve o preenchimento regular da camada interna 4f (enquanto a camada externa 5d

permanece vazia) do Ce ao Yb, com exceção do Gd, La e Lu, que apresentam um elétron na camada 5d. No estado oxidado, os elementos não possuem elétrons na camada externa 5d e, portanto, qualquer alteração no número de elétrons será refletida no nível interno 4f. O fato de que a configuração eletrônica dos diferentes ETR está mais confinada nas camadas internas do que nas externas, dá a estes elementos seu comportamento químico coerente. Desta maneira a variação dos raios iônicos dos íons dos ETR mostra uma progressão homogênea com o número atômico, para um dado estado de oxidação. Os raios de alguns íons são também função do tamanho e do número de coordenação do sítio ocupado em um mineral. Em geral, quanto maior o número de coordenação maior será o raio iônico do íon coordenado.

A consideração dos tamanhos dos íons trivalentes dos ETR com o número de coordenação seis (Tabela 1) mostra que apenas poucos íons em uma mesma coordenação tem tamanhos similares aos dos ETR, do La^{3+} ao Lu^{3+} . Estes incluem, entre outros íons mais comuns, Na^+ , Ca^{2+} e Y^{3+} .

2.2. ETR em estudos geológicos

Na geoquímica há um crescimento significativo no interesse pelos elementos terras raras pois, a medida do seu grau de fracionamento em rochas pode ser um apontador para a gênese das mesmas, interesse por outra parte estimulado pelo desenvolvimento de técnicas analíticas capazes de determinar a ocorrência de ETR mesmo em concentrações muito baixas.

A aplicação da abundância de ETR para a solução de problemas petrogenéticos tem sido centrada na evolução de rochas ígneas, onde processos como fusão parcial da crosta ou de materiais do manto, cristalização fracionada, e/ou mistura de magmas, estão envolvidos. Nesses estudos, a semelhança entre as abundâncias de ETR observadas e aquelas provenientes do modelamento teórico de processos petrogenéticos tem ajudado consideravelmente a restringir o número de possíveis hipóteses na gênese de uma rocha ou suíte mineral. Além disso, alguns compostos de ETR apresentam importância econômica.

Um dos principais objetivos na pesquisa geoquímica é compreender a evolução de uma grande variedade de rochas ígneas que constituem parte significativa da crosta

terrestre, originadas de um material que acredita-se ser o constituinte do manto. Para atingir este objetivo, os geoquímicos têm utilizado composições químicas e mineralógicas de várias rochas fracionadas para modelar processos como fusão parcial e cristalização fracionada que ocorrem durante a solidificação de magmas. Estes métodos são baseados na premissa de que as composições químicas e mineralógicas de rochas ígneas não são afetadas por processos posteriores ao da cristalização e, portanto, refletem as características químicas primárias da rocha.

Porém, vários estudos têm demonstrado que os elementos maiores e muitos traços são mobilizados durante o intemperismo, tanto o submarino como o aéreo, e por processos de alteração hidrotermal ou deutérica, ou ainda durante o metamorfismo. Rochas, portanto, com sinais de alteração podem ser inadequadas para estudos petrogenéticos por meio de indicadores químicos. Mesmo assim, alguns elementos mostram uma escassa ou quase nula mobilidade geoquímica, constituindo um grupo dos elementos de concentração mais ou menos constante. Entre eles, estão aos ETR e outros como o Ti, Hf, Th, Ta, Y, Zr e Nb. Concentrações e/ou razões entre estes elementos podem, portanto, ser utilizados para estabelecer modelos geoquímicos em rochas alteradas e/ou metamorfoseadas. É conhecida também a sua utilidade para identificar possíveis ambientes geotectônicos de geração e/ou colocação de rochas ígneas. Naturalmente, a utilização de ETR para este tipo de análise requer que seja mantida a premissa básica da imobilidade desses elementos durante os processos de intemperismo e alteração, uma premissa nem sempre válida (e.g., provas da mobilidade relativa do Ce e outros ETR durante processos metamórficos).

Estudos completos de rochas continentais e oceânicas mostram que não há uma relação simples entre o grau de mobilidade ou imobilidade dos ETR, o grau metamórfico ou o tipo de rocha alterada. Para compreender o comportamento dos ETR deve-se levar em conta o ambiente completo no qual o processo de intemperismo ou alteração ocorreu além de conhecer o tipo de alteração ao qual a rocha foi submetida.

Sistemas nos quais ocorrem processos de intemperismo, à temperatura ambiente, ou alteração de rochas, sob temperaturas maiores que as ambientais, normalmente envolvem interações entre fases minerais e uma fase fluida. Propriedades adicionais (como temperatura, um sistema aberto ou fechado, variações na razão fluido/rocha, etc.) podem ou não ser importantes em determinar o comportamento dos ETR dependendo da situação particular. Os ganhos e perdas observados durante os

processos de intemperismo e alteração serão uma função das importâncias relativas de vários fatores:

- 1) As abundâncias dos ETR em rochas inalteradas, sua distribuição e sítios de concentração nas fases minerais na rocha e a estabilidade relativa da fase mineral com respeito ao fluido.
- 2) A concentração dos ETR no fluido, o comportamento de partição de ETR entre a fase mineral e o fluido, e a possibilidade do fluido de transportar os ETR para fora do sistema.
- 3) A habilidade de minerais secundários, formados durante as reações, para acomodar os ETR provenientes dos minerais originais.

Na discussão da mobilidade de ETR e sua troca entre rochas e fluidos, é usual comparar padrões de ETR, normalizados pelo condrito, de amostra frescas e alteradas. Nessas comparações deve-se ter em mente que mudanças podem ser observadas devido apenas a alterações de volume, ou à alterações de outros constituintes da rocha (Humphris, 1984).

2.3. Normalização condrítica

Os ETRs são normalmente apresentados em um diagrama de concentração versus número atômico, com as concentrações normalizadas para o valor de referência de condritos, expressas como o logaritmo de base 10.

Para se normalizar as concentrações de ETR em rochas é usado freqüentemente um padrão comum de referência, que é obtido através de valores de meteoritos condríticos, porque estes são considerados amostras não fracionadas do sistema solar pertencentes a nucleossíntese original. Entretanto, as concentrações dos ETR no sistema são bastante variáveis devido às diferentes estabilidades dos seus núcleos atômicos, sendo que os ETR com números atômicos pares são mais abundantes, por serem mais estáveis, que os ETRs com números atômicos ímpares, realizando um padrão em zig-zag no diagrama composição-abundância, conforme ilustrado pela Figura 1. Este padrão de abundância é também encontrado em rochas da crosta e do manto. Assim, a normalização condrítica possui duas funções importantes: primeiro, a eliminação da variação entre elementos de número atômico par e ímpar e segundo, a possibilidade de detectar padrões geoquímicos (mais ou

menos fracionados) em relação aos meteoritos condríticos.

Freqüentemente é observado no diagrama de ETR que a composição do elemento Eu fica distante da tendência genérica definida pelos outros elementos, definindo uma anomalia, positiva ou negativa, do európio. Anomalias do Eu podem ser quantificadas por comparação com a concentração esperada, obtida por interpolação entre os valores normalizados de Sm e Gd (Eu^*). Portanto a relação Eu/Eu^* é a medida da anomalia do európio, o valor maior que 1 indicando uma anomalia positiva (ou negativa, no caso contrário). Taylor & McLennan (1985) recomendam usar o meio geométrico; neste caso $Eu/Eu^* = \{(Sm_N) \cdot (Gd_N)\}^{1/2}$, onde Sm_N e Gd_N são respectivamente as concentrações normalizadas de Sm e Gd (Rollinson, 1993).

Figura 1 Abundância ($\mu g.g^{-1}$) dos ETR na crosta superior (Taylor & McLennan, 1985) e em meteoritos condríticos (Henderson, 1996).

Os gráficos de normalização apresentados neste trabalho (exceto as figuras do capítulo 6) foram construídos utilizando os valores condríticos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Valores condriticos usados para a normalização de ETR neste trabalho. Valores ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Taylor & McLennan, 1985.

Elemento	Concentração condritica ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
La	0,367
Ce	0,957
Pr	0,137
Nd	0,711
Sm	0,231
Eu	0,087
Gd	0,306
Tb	0,058
Dy	0,381
Ho	0,0851
Er	0,249
Tm	0,0356
Yb	0,248
Lu	0,0381

2.4. Técnicas analíticas para a análise de ETR

As técnicas analíticas convencionais em uso para a determinação de ETR em materiais geológicos são: ativação neutrônica (INAA), espectrometria por fluorescência de raio X (XRF), espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (Kin et al, 1999).

INAA é um método caro e demorado, e requer acesso a reatores nucleares. XRF é um método não destrutivo, com bons resultados para teores maiores de ETR, podendo ser necessária uma pré-concentração antes da análise (Panteeva et al, 2003).

A espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-OES) é reconhecida atualmente como uma técnica multi-elementar segura para as determinações da maioria dos elementos maiores, menores e traços e, principalmente, dos ETR, em amostras geológicas e ambientais com as mais variadas matrizes, devendo, em breve, ser substituída pela metodologia da espectrometria de massa com plasma induzido (ICP-MS), com maiores possibilidades analíticas (Thompson & Walsh, 1989; Totland et al., 1992; Potts, 1987).

Entre as principais vantagens das metodologias do plasma, comparativamente com outras técnicas, podem ser destacados os baixos limites de detecção, altos níveis de precisão e exatidão, velocidade na determinação analítica, operação simples livre

da maioria dos efeitos matriz e de interferências por ionização, e excelente linearidade nas curvas de calibração (tipicamente acima de 5 ordens de magnitude com o ICP-OES, e de 8 ordens de magnitude com o ICP-MS).

Entretanto, o método, principalmente no caso do ICP-OES, não está livre de problemas, sendo que a principal desvantagem é a interferência espectral por sobreposições de linhas e emissões espúrias de background, provenientes do complexo espectro de emissão dos demais elementos presentes em amostras geológicas. As principais emissões em rochas silicáticas -além do Si, Mg e álcalis - são aquelas devidas aos elementos cálcio, ferro e alumínio. Com a finalidade de melhorar os limites de detecção na técnica de ICP-OES, evitando-se as interferências espectrais dos elementos maiores constituintes dos materiais silicáticos, utilizam-se em geral os procedimentos de separação cromatográfica prévia dos ETR através de resinas de troca iônica (Watkins & Nolan, 1992).

Para a análise convencional por ICP, é necessário transformar as amostras em uma solução. Diferentes misturas de ácidos podem ser utilizadas, em sistemas de digestão abertos ou fechados, com variações no tempo de aquecimento e regimes de temperatura. Estas abordagens nem sempre são eficientes para todos os tipos de matrizes e uma proporção substancial de elementos traços e terras raras na rocha podem não ser dissolvidos, resultando em uma concentração subestimada. A fusão utilizando metaborato de lítio é uma técnica eficiente para decomposição de rochas que contém minerais acessórios resistentes ao ataque ácido, normalmente as de composição ácida, com SiO_2 em concentrações maiores que 65% (granitos, granodioritos, etc., e os gnaisses respectivos). Porém o procedimento de fusão geralmente produz soluções com elevada concentração de sólidos dissolvidos, que podem causar elevado *drift* analítico pela redução do diâmetro efetivo do orifício do cone amostrador do ICP-MS (Panteeva et al, 2003).

As principais vantagens do ICP-MS, em comparação à metodologia ICP-OES, INAA e XRF, são a capacidade analítica multi-elementar e a alta sensibilidade e velocidade.

3. Objetivo da pesquisa

Este trabalho tem como objetivo apresentar as etapas de desenvolvimento, refinamento, validação e implantação de procedimentos para a análise de ETR através das técnicas ICP-OES e ICP-MS.

Nas etapas de desenvolvimento são discutidas as dificuldades enfrentadas e as soluções adotadas para refinar os resultados obtidos pelos métodos. Segue-se com a aplicação de testes estatísticos utilizando materiais de referência internacionais geológicos para a validação dos métodos e por fim atinge-se a implantação realizando as análises de amostras reais de granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) e Cunhaporanga (PR).

4. Instrumentação

4.1. ICP-OES

O equipamento utilizado no Laboratório de Química é um modelo ARL-3410 dotado de espectrômetro seqüencial. As condições de operação adotadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 Condições operacionais e parâmetros instrumentais do ICP-OES

Potência de saída:	<i>650 W</i>
Frequência:	<i>60 Hz</i>
Pressão de gás do plasma:	<i>26 psi</i>
Pressão do gás transportador:	<i>30 psi</i>
Pressão do gás refrigerador:	<i>28 psi</i>
Taxa de ascensão da solução:	<i>3 mL/min</i>
Altura da leitura óptica:	<i>10 mm</i>
Nebulizador:	<i>Ultrassônico</i>

4.2. Nebulizador ultrassônico

O nebulizador ultrassônico U-5000AT da CETAC foi utilizado para possibilitar a análise dos ETR por ICP-OES através da melhoria dos limites de detecção gerada pelo aumento da eficiência de transporte do analito e redução da quantidade de solvente que atinge o plasma. Comparado à nebulização pneumática, a detecção dos analitos na amostra é melhorada em uma ordem de magnitude.

Na operação, a amostra líquida é bombeada para o transdutor piezoelétrico do nebulizador ultrassônico onde é convertida em um aerosol fino e denso. O fluxo de gás do nebulizador transporta o aerosol através de um tubo em “U” aquecido onde o solvente é vaporizado. A amostra introduzida no plasma é um aerosol seco com os analitos em elevada concentração.

4.3. ICP-MS

O equipamento ICP-MS ELAN 6100 DRC da Perkin Elmer trabalha com nebulizador do tipo Meinhard acoplado a bomba peristáltica e câmara ciclônica em quartzo. As condições operacionais adotadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 Condições operacionais e parâmetros instrumentais do ICP-MS

Fluxo de gás do nebulizador:	$\sim 0,9 \text{ L.min}^{-1}$
Fluxo de gás auxiliar:	$1,2 \text{ L.min}^{-1}$
Fluxo de gás do plasma:	15 L.min^{-1}
Voltagem das lentes:	9.25 V
Potência da rádio frequência:	1100 W
Tensão do estágio analógico:	-1900 V
Tensão do estágio digital:	1300 V
Nebulizador:	tipo Meinhard

4.4. Forno de microondas

O forno de microondas modelo MDS-2100 da CEM foi utilizado para a abertura de materiais geológicos por ataque ácido. O MDS-2100 opera em uma frequência de 2450 MHz e sua potência pode ser variada de 0 à $950 \pm 50 \text{ W}$ em incrementos de 1%. Os ataques foram executados utilizando frascos de PFA com sistema de controle de pressão disponíveis no equipamento.

5. Materiais utilizados

5.1. Reagentes químicos

Neste trabalho foram utilizados: ácido nítrico 14 N, ácido fluorídrico 40% (ambos destilados *sub-boiling*) e ácido clorídrico (para análise).

O fundente corresponde a uma mistura na proporção 1:4 de tetraborato e metaborato de lítio (grau espectroscópico).

Para a preparação de soluções padrão foram utilizados sais da Aldrich com 99,999% de pureza.

Água deionizada Milli-Q (18 Mohms) foi utilizada em todos os procedimentos de preparação de amostras e padrões.

5.2. Materiais geológicos

Os seguintes Materiais de Referência Internacionais Geológicos foram utilizados com a finalidade de obter curvas de calibração para o equipamento ICP-MS: os granitos AC-E do GIT - Groupe International de Travail, GS-N da ANRT – Association Nationale de la Recherche Technique, GA e GH do CRPG – Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques (Govindaraju, 1995) e o riólito JR-1 do GSJ – Geological Survey of Japan (Imai et al, 1995).

Para a etapa de validação estatística do método foram utilizados os seguintes materiais geológicos: JGb-1 (gabro), JB-3 (basalto), JA-2 (andesito) e JG-3 (granodiorito) do GSJ (Imai et al, 1995), RGM-1 (riólito) e SDC-1 (mica-xisto) do USGS – United States Geological Survey (USGS, 1995), DR-N (diorito) da ANRT, SY-4 (diorito gneiss) do CCRMP – Canadian Certified Reference Materials Project – e YG-1 (granito) (Thompson, 1998).

Na etapa final do trabalho foram analisadas 13 amostras de granitóides de Piedade-Ibiúna e Cunhaporanga.

6. Refinamento da rotina de análise ETR por ICP-OES.

6.1. *Método implantado (método 1)*

O método atualmente em rotina para a análise de ETR em materiais geológicos consiste na abertura da amostra por fusão alcalina, seguida por uma etapa de separação cromatográfica e posterior análise por ICP-OES utilizando nebulizador ultrassônico. Ele foi implantado como parte de um trabalho de iniciação científica (bolsa FAPESP), e terminado, com testes adicionais, durante o início deste trabalho de mestrado. Resultados preliminares foram apresentados no Congresso Internacional sobre Terras Raras em Campos de Jordão, em setembro de 2001, e os mais completos, foram objeto de um trabalho publicado no *Journal of Alloys and Compounds*, em fins de 2002 (ver Navarro et al, 2002). Esses resultados, mesmo assim, são fornecidos aqui, para facilitar a comparação com os obtidos com a metodologia ICP-MS.

O procedimento da fusão alcalina utilizando cadinhos de grafite está baseado na solubilização, através da fusão, do pó de rocha com os fundentes metaborato e tetraborato de lítio, com posterior dissolução da pérola formada em solução de ácido clorídrico.

Utilizam-se $0,5000 \pm 0,0001$ g de amostra reduzida a pó com granulometria menor que 200 mesh e $1,5000 \pm 0,0003$ g de mistura 1:4 de tetraborato e metaborato de lítio (grau espectroscópico). Funde-se a mistura em forno mufla por 20 minutos, a 1000°C . Verte-se a pérola fundida em béquer de polietileno contendo 100 mL de HCl 2N. Após solubilização do material fundido com agitador magnético, filtra-se a solução e executa-se a separação cromatográfica utilizando gradientes de concentração de ácidos clorídrico e nítrico em colunas contendo resina de troca catiônica.

O sistema montado para a separação de ETR é constituído por uma coluna cromatográfica de vidro com 2 cm de diâmetro interno e 25 cm de comprimento. Em sua extremidade há uma torneira de teflon e acima uma placa de vidro sinterizada com porosidade 1. A coluna é adaptada a um funil em forma de pêra de 500 mL através de juntas esmerilhadas. Este funil é utilizado para adição dos diferentes ácidos e soluções. A coluna é preenchida com aproximadamente 30 g de resina de troca catiônica

AG50WX8 da Bio-Rad Labs na granulação de 200-400 mesh. Esta quantidade é equivalente a 10 cm de altura na coluna de vidro ou 30 cm³ de volume. A velocidade média de fluxo está em torno de 2,5 mL por minuto.

Inicialmente são percolados 100 mL de HCl 1M pela resina para ativá-la. Em seguida percola-se a amostra com a solução preparada por fusão alcalina como descrito anteriormente. Para eluir os elementos indesejados como Al, Fe, Ca, Na, etc, passa-se 200 mL de HCl 1,75M e a seguir 200 mL de HNO₃ 1,75M.

Nesta situação, apenas os ETR restaram na coluna e para retirá-los passa-se 100 mL de HNO₃ 6M contendo 5 mM de ácido oxálico e em seguida 100 mL de HNO₃ 8M. Esses últimos 200 mL contendo os ETR são concentrados até secagem total (em chapa elétrica) e a seguir são redissolvidos em 20 mL de HNO₃ 8M e avolumados para 100 mL. As soluções são então analisadas em ICP-OES seqüencial, modelo 3410 da ARL, com nebulizador ultrassônico U-5000AT da CETAC. Os padrões para levantamento das curvas de calibração e controle de drift são multi-elementares preparados a partir de soluções de sais com 99,999% de pureza da Aldrich. As linhas utilizadas para cada um dos elementos são descritas na Tabela 5.

Para limpeza da resina percola-se 100 mL de HNO₃ 8M e 500 mL de água deionizada. O tempo total de uma amostra pela coluna é de aproximadamente 9 horas e todo o processo é realizado em capela de fluxo laminar contendo filtro EPA (Watkins & Nolan, 1992).

Tabela 5 Comprimentos de ondas utilizados para leituras dos ETR por ICP-OES e valores dos limites de detecção (3σ) e de quantificação (10σ) em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (método baseado no trabalho de Watkins & Nolan, 1992).

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Limite de detecção, (LD)	Limite de Quantificação, (LQ)
La (57)	398,812	0,34	1,14
Ce (58)	418,660	0,57	1,88
Pr (59)	422,293	0,94	3,31
Nd (60)	430,358	0,82	2,74
Sm (62)	359,260	0,43	1,43
Eu (63)	381,967	0,04	0,12
Gd (64)	342,247	0,22	0,74
Tb (65)	350,917	0,29	0,97
Dy (66)	353,170	0,15	0,50
Ho (67)	345,600	0,25	0,83
Er (68)	390,631	0,26	0,82
Tm (69)	313,126	0,18	0,65
Yb (70)	328,937	0,02	0,05
Lu (71)	261,542	0,02	0,07
Sc (21)	361,384	0,03	0,10
Y (39)	371,030	0,05	0,16

6.2. Limitações do método

Após análise de diversos materiais de referência geológicos, verificou-se através de testes estatísticos que os resultados obtidos para alguns dos elementos terras raras apresentavam problemas devido principalmente às interferências espectrais dos próprios ETR e dos elementos Ba e Zr presentes na solução de análise.

Com a finalidade de detectar e quantificar essas interferências, utilizaram-se soluções unielementares dos sais de ETR com pureza de 99,999% da Aldrich. Essas soluções foram diluídas na concentração esperada dos elementos na rocha e foram analisadas como amostras problema. Quando os elementos interferentes estavam presentes na mesma rotina analítica dos elementos interferidos, utilizaram-se os recursos do programa do equipamento ICP-OES para determinar o coeficiente de correção do interferente. Nos casos em que os interferentes não eram analisados na rotina, as soluções dos padrões unielementares desses elementos eram analisadas como amostras problema e os resultados das concentrações obtidas eram então tratados através de regressão linear a fim de se determinar o coeficiente de regressão linear (ver também Navarro et al., 2002). Os resultados obtidos para os coeficientes que corrigiram os interferentes são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 Elementos interferidos, interferentes e os coeficientes para a correção dos resultados.

Elemento interferido	Elemento interferente	Coeficiente de correção
Gd (342,265 nm)	Ce	$2 \cdot 10^{-3}$
Ho (345,610 nm)	Tb	$4 \cdot 10^{-3}$
	Pr	$2 \cdot 10^{-3}$
Tb (350,913 nm)	Sm	$2 \cdot 10^{-2}$
	Pr	$2 \cdot 10^{-3}$
Sm (359,263 nm)	Nd	$7 \cdot 10^{-3}$
	Gd	$4 \cdot 10^{-3}$
Er (390,631 nm)	Nd	$7 \cdot 10^{-3}$
	Pr	$2,5 \cdot 10^{-3}$
La (398,830 nm)	Pr	$2 \cdot 10^{-3}$
	Zr	$2 \cdot 10^{-3}$
Ce (418,641 nm)	Nd	$3 \cdot 10^{-3}$
	Pr	$1 \cdot 10^{-3}$
	Zr	$2 \cdot 10^{-3}$
Nd (430,340 nm)	Pr	$4 \cdot 10^{-2}$

Com o intuito de testar a confiabilidade dos resultados obtidos pelo método em desenvolvimento, analisaram-se cinco amostras de cada um dos seguintes materiais de referência internacionais geológicos: AC-E (granito) proveniente do GIT - Groupe International de Travail – França (Govindaraju, 1995), e JB-1a (basalto), JG-3 (granodiorito), JR-2 (riolito), JA-2 (andesito) e JGb-1 (gabro) provenientes do GSJ - Geological Survey of Japan (Itoh et al, 1993). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7 seguidos pelos respectivos valores de desvio padrão. Os valores de trabalho para limite de detecção (3σ) e de quantificação (10σ) são mostrados na Tabela 5.

Alguns resultados de Tm não são fornecidos por apresentarem valores menores que os limites de detecção.

Aplicou-se o teste estatístico Fisher-Snedecor (teste F) seguido pelo teste de Cochran (Massart et al, 1988).

Os resultados da aplicação do teste "t", modificado por Cochran, mostraram que, para a maioria dos materiais de referência e dos elementos terras raras analisados, os dados obtidos estão dentro da exatidão desejada para um nível de significância de 95% ($\alpha = 0,05$).

Tabela 7 Valor médio dos resultados obtidos em materiais de referência (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) pela metodologia ICP-OES, e comparação com valores certificados ou recomendados (Govindaraju, 1995; Itoh et al, 1993).

Elemento	AC-E (média)#	AC-E (certificado)	N	JR-2 (média)#	JR-2 (recomendado)	N	JA-2 (média)#	JA-2 (recomendado)	N
La	59,6 ± 0,4	59 ± 8	66	16,2 ± 0,2	16,9 ± 1,4	22	16,6 ± 0,6	16,3 ± 0,9	20
Ce	155 ± 4	154 ± 18	60	38,8 ± 0,4	38,8 ± 3,9	27	33,7 ± 0,6	32,7 ± 2,9	21
Pr	21,4 ± 0,1	22,2 ± 4,8	15	5,3 ± 0,3	4,9 ± 0,7	09	5,3 ± 1,1 *	4,4 ± 0,9	6
Nd	91,6 ± 1,4	92 ± 21	49	19,7 ± 0,04	21,1 ± 2,7	17	14,5 ± 0,2	13,8 ± 1,3	15
Sm	23,8 ± 0,4	24,2 ± 2,8	46	5,16 ± 0,03	5,7 ± 0,6	21	3,00 ± 0,05	3,1 ± 0,4	20
Eu	2,21 ± 0,01	2 ± 0,3	41	0,06 ± 0,01 *	0,15 ± 0,06	20	0,96 ± 0,01	0,94 ± 0,11	17
Gd	26,8 ± 0,1	26 ± 3,7	27	5,92 ± 0,01	6,3 ± 0,7	9	3,11 ± 0,01	3,1 ± 0,5	8
Tb	5,37 ± 0,01	4,8 ± 0,5	26	1,49 ± 0,04	1,2 ± 0,1	12	0,83 ± 0,01 *	0,42 ± 0,10	7
Dy	32,6 ± 0,2	29 ± 3,6	25	7,45 ± 0,02	6,9 ± 1,0	12	3,13 ± 0,01	3,0 ± 0,6	9
Ho	6,39 ± 0,02	6,5 ± 1	18	1,58 ± 0,01	1,3 ± 0,3	9	0,70 ± 0,02 *	0,46 ± 0,16	6
Er	18,9 ± 7,5	17,7 ± 2,5	18	5,8 ± 0,1	4,5 ± 0,6	9	2,77 ± 0,01	1,4 ± 0,5	8
Tm	2,80 ± 0,01	2,6 ± 0,4	13	0,88 ± 0,01	0,74 ± 0,11	7	0,39 ± 0,01 *	0,27 ± 0,06	4
Yb	17,4 ± 0,03	17,4 ± 1,8	48	5,54 ± 0,01	5,5 ± 0,5	18	1,73 ± 0,01	1,7 ± 0,2	16
Lu	2,57 ± 0,01	2,45 ± 0,3	34	0,93 ± 0,01	0,90 ± 0,08	17	0,27 ± 0,01	0,27 ± 0,03	14
Sc	0,09 ± 0,01 *	0,11 ± 0,3	25	5,52 ± 0,01	5,6 ± 1,0	16	19,5 ± 0,04	19,6 ± 1,6	16
Y	183 ± 4	184 ± 21	78	51,4 ± 0,5	51,3 ± 6,1	27	18,3 ± 0,04	18,1 ± 2,8	20
Elemento	JG-3 (média)#	JG-3 (recomendado)	N	JGb-1 (média)#	JGb-1 (recomendado)	N	JB-1a (média)#	JB-1a (recomendado)	N
La	21,5 ± 0,4	20,7 ± 2,3	14	3,93 ± 0,02	3,7 ± 0,4	23	37,0 ± 1,4	38,1 ± 1,9	22
Ce	42,3 ± 0,3	40,1 ± 2,9	14	8,53 ± 0,03	7,9 ± 1,7	24	63,8 ± 5,0	66,1 ± 5,3	21
Pr	5,3 ± 0,4	4,7 ± 1,4	6	1,8 ± 0,6 *	1,1 ± 0,1	9	6,1 ± 0,2	7,3 ± 0,8	5
Nd	17,5 ± 0,2	16,8 ± 0,88	11	5,43 ± 0,01	5,7 ± 0,7	15	24,2 ± 0,7	25,5 ± 2,1	15
Sm	3,19 ± 0,02	3,4 ± 0,5	14	0,8 ± 0,1 *	1,5 ± 0,2	20	5,06 ± 0,05	5,1 ± 0,4	18
Eu	0,93 ± 0,01	0,91 ± 0,08	12	0,65 ± 0,01	0,63 ± 0,05	20	1,49 ± 0,01	1,5 ± 0,1	16
Gd	3,01 ± 0,01	2,9 ± 0,3	5	1,65 ± 0,01	1,6 ± 0,2	10	4,58 ± 0,02	4,5 ± 0,4	7
Tb	1,01 ± 0,06 *	0,46 ± 0,05	8	0,79 ± 0,05 *	0,31 ± 0,07	13	0,65 ± 0,02 *	0,69 ± 0,08	10
Dy	2,87 ± 0,01	2,6 ± 0,6	8	1,85 ± 0,01	1,5 ± 0,4	14	4,26 ± 0,07	4,2 ± 0,4	10
Ho	0,64 ± 0,01 *	0,36 ± 0,15	5	0,44 ± 0,01 *	0,32 ± 0,05	10	0,97 ± 0,01 *	0,64 ± 0,09	6
Er	2,4 ± 0,6	1,4 ± 0,4	6	2,0 ± 1,1	1,1 ± 0,2	11	3,26 ± 0,04	2,2 ± 0,6	8
Tm	0,31 ± 0,01 *	0,2 ~ 0,27	3		0,15 ± 0,03	8	0,38 ± 0,01 *	0,31 ± 0,06	5
Yb	1,79 ± 0,01	1,9 ± 0,3	11	0,97 ± 0,01	0,97 ± 0,12	18	1,97 ± 0,01	2,1 ± 0,2	18
Lu	0,29 ± 0,01	0,27 ± 0,05	11	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,02	19	0,31 ± 0,01	0,32 ± 0,05	15
Sc	8,67 ± 0,02	8,9 ± 0,9	8	33,7 ± 0,6	36,6 ± 3,7	18	27,2 ± 0,4	27,9 ± 1,4	14
Y	17,4 ± 0,1	17,2 ± 1,7	14	10,2 ± 0,05	10,8 ± 2,4	26	23,3 ± 0,5	24,0 ± 2,7	25

N refere-se ao número de dados considerados para obter-se os valores certificados e recomendados;
 * indicam valores inferiores ao limite de quantificação; # indicam médias de 5 determinações.

Para o material de referência certificado AC-E (granito) apenas o elemento Er foi aprovado num nível de significância de 98% ($\alpha = 0,02$); os demais foram com α de 0,05. Os elementos Tb, Dy e Eu, falharam no teste e mostram um desvio positivo real na média. Esse desvio pode ser devido a alguma interferência ainda não detectada ou aos baixos valores de desvio padrão apresentados nesse trabalho quando comparados àqueles fornecidos na literatura. Esse desvio padrão baixo pode em muitos casos ter levado a um falso desvio positivo ou negativo da exatidão estabelecida, devido à falta de dispersão dos dados, quando comparados aos dados originais fornecidos na

literatura. Provavelmente o motivo para a falha apresentada pelo elemento Sm no riólito JR-2 e Sc no gabro JGb-1 deve-se ao último fato exposto.

O riólito JR-2 mostrou desvios para Eu e Tb, por serem esses valores próximos ao limite de quantificação do método.

O andesito JA-2 e o granodiorito JG-3 mostraram que térbio e hólmio possuem desvios reais devido a apresentarem um valor abaixo do limite de quantificação da presente metodologia.

Os materiais JGb-1 e JB-1a apresentam, em geral, teores de ETR muito próximos dos limites de quantificação do método, o que levou à rejeição dos resultados para diversos elementos, quando da aplicação dos testes estatísticos: Sm, Tm, Ho e Tb no gabro JGb-1 e Ho no basalto JB-1a.

Os ETRs são normalmente apresentados em um diagrama de concentração versus número atômico onde as concentrações são normalizadas para os valores de referência de condritos e representadas em escala logarítmica. Concentrações pontuais são então unidas por linhas contínuas (Rollinson, 1993). Obtiveram-se as curvas de normalização dos elementos terras raras utilizando-se os valores recomendados ou certificados para os materiais de referência e os valores obtidos pelo método em estudo (Figura 2). Os valores condriticos utilizados para a construção da Figura 2 estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 Valores condriticos alternativos (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) usados para a normalização de ETR (Boynton, 1984).

Elemento	Concentração condritica
La	0,3100
Ce	0,8080
Pr	0,1220
Nd	0,6000
Sm	0,1950
Eu	0,0735
Gd	0,2590
Tb	0,0474
Dy	0,3220
Ho	0,0718
Er	0,2100
Tm	0,0324
Yb	0,2090
Lu	0,0322

A análise dos gráficos da Figura 2 mostra que os padrões de distribuição dos elementos terras raras nos materiais de referência analisados têm tendências muito próximas àquelas obtidas para os valores certificados ou recomendados na literatura. Pode-se salientar que a tendência positiva para Tb é possivelmente devida à interferência do Zr, que deverá ser corrigida futuramente. Para o érbio e túlio, principalmente nos materiais com teores próximos a 30 vezes o valor do condrito, podemos observar desvios na tendência devidos principalmente à proximidade dos limites de quantificação para esses elementos. Este fato é também observado para o material de referência JGb-1 (gabro), o qual apresenta a maior parte de seus elementos muito próximo aos limites de quantificação, causando portanto um erro maior em suas determinações.

O procedimento descrito foi usado para a determinação dos valores de ETR em 8 granitóides de Piedade-Ibiúna, previamente analisados por ICP-MS e INAA (Janasi, comunicação pessoal). Os resultados obtidos são comparados com os valores obtidos por INAA e ICP-MS e apresentados nas Tabelas 9 e 10 e na Figura 3 (ver também Navarro et al., 2002). De um modo geral é satisfatória a reprodução da linha de tendência obtida pelos outros métodos, com alguns desvios para valores inferiores a 10 vezes a concentração condritica, especialmente para ETR pesados. Levando-se em conta que as dificuldades de homogeneização completa do pó de rocha, onde pequenas diferenças na distribuição de grãos de minerais, especialmente aqueles que contém a maioria dos elementos traços (e.g., zircão, apatita), causarão valores analíticos diferentes para porções distintas do pó, pode-se dizer que os resultados podem refletir (possivelmente) mais uma pequena heterogeneidade da amostra do que verdadeiros erros no procedimento utilizado.

Os erros analíticos são pequenos para os ETR leves que apresentam normalmente valores acima de 100 vezes a concentração condritica (Figura 3). Diferenças absolutas entre os valores obtidos e os utilizados como referência encontram-se normalmente na faixa de $\pm 10\%$, mais raramente se aproximando de 20% (como para o La na amostra 162B, Tabela 9).

Tabela 9 ETR nos granitóides de Piedade-Ibiúna: comparação entre os valores obtidos (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) por ICP-OES e INAA.

Amostra	140c		474A		162B		463	
Método	OES	INAA	OES	INAA	OES	INAA	OES	INAA
La	33,1	33,3	135	142	64,5	73,9	87,2	87,8
Ce	63,6	65	245	273	123	135	170	172
Pr	5,88		29,0		10,3		16,1	
Nd	23,3	23	120	132	38,8	38	59,3	57
Sm	4,90	4,04	23,2	20,5	6,74	6,11	11,6	9,73
Eu	0,96	0,91	4,92	4,49	1,01	0,97	1,30	1,19
Gd	3,05		14,9		3,31		6,09	
Tb	0,29*	<0,5	2,31	1,8	0,53*	<0,5	0,89*	0,6
Dy	2,37		8,53		1,61		2,22	
Ho	0,62*		1,58		0,56*		0,57*	
Er	0,31*		4,25		<0,26		<0,26	
Tm	<0,18		0,61		<0,18		<0,18	
Yb	1,03	0,83	2,76	2,7	0,54	0,61	0,42	0,59
Lu	0,14	0,1	0,40	0,37	0,07*	<0,05	0,03*	0,05
Sc	1,58	1,5	13,2		2,82	3,0	2,82	2,7
Y	13,4	12,5	46,7		7,56		7,78	

*: valores próximos ao LQ; valores de INAA: V.A. Janasi, com. pessoal.

Tabela 10 ETR nos granitóides de Piedade-Ibiúna: comparação entre os valores obtidos (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) por ICP-OES e ICP-MS.

Amostra	419		420		125		438	
Método	OES	MS	OES	MS	OES	MS	OES	MS
La	92,6	96,66	85,8	79,08	54,8	49,03	212	203,9
Ce	177	178,86	156	141,45	120	101,72	163	143,9
Pr	16,7	18,21	14,2	14,25	12,0	11,93	41,2	39,68
Nd	62,3	63,52	52,8	48,86	46,2	42,74	183	177
Sm	11,25	10,09	7,98	6,71	10,7	8,73	39,3	33,64
Eu	2,06	1,97	1,35	1,21	1,16	1,01	9,20	8,52
Gd	6,07	5,78	3,81	3,48	7,87	6,84	50,4	43,47
Tb	0,92*	0,77	0,39*	0,40	1,27	1,28	7,69	6,92
Dy	2,58	2,94	1,28	1,50	7,61	7,24	40,8	39,17
Ho	0,56*	0,37	0,46*	0,17	1,68	1,53	9,15	9,75
Er	<0,26	0,92	<0,26	0,62	4,42	4,28	29,5	25,67
Tm	<0,18		<0,18		0,76		3,41	
Yb	0,63	0,76	0,31	0,41	3,63	3,47	18,5	17,19
Lu	0,09	0,11	0,02*	0,07	0,52	0,50	2,78	2,52
Sc	5,53	5,72	4,80	4,93	5,33	5,08	3,06	2,89
Y	8,77	9,43	4,19	4,33	46,3	44,46	391	412,1

*: valores próximos ao LQ; valores de ICP-MS: V.A. Janasi, com. pessoal.

Figura 2 Valores recomendados ou certificados de ETR para os materiais de referência JR-2, JA-2, JGb-1, JG-3, JB-1a e AC-E, comparados com os valores obtidos (neste trabalho) por ICP-OES, normalizados para os valores condriticos (ver Navarro et al., 2002).

Figura 3 Valores obtidos, por ICP-OES, para os granitóides do complexo de Piedade-Ibiúna (SP), normalizados para os valores condriticos. a, b: comparação com os valores obtidos por INAA e ICP-MS, respectivamente (ver Navarro et al., 2002).

6.3. Refinamento do procedimento tradicional (método 2)

Observa-se, nos resultados apresentados anteriormente, que a análise de ETR utilizando o procedimento proposto para o ICP-OES apresenta problemas para rochas cujas concentrações de ETR são inferiores à 10 vezes a concentração condritica (e.g. material JGb-1 na Figura 2). Visando atender a demanda por análises de ETR em rochas básicas, que em geral apresentam baixos conteúdos de ETR, foram feitas as seguintes modificações no procedimento inicial: a massa de amostra foi duplicada ($1,0000 \pm 0,0001$ g) e o volume da solução final foi reduzido à metade (50 mL). Sendo assim, passou-se a introduzir no ICP-OES uma solução quatro vezes mais concentrada do que no procedimento inicial, onde utilizava-se 0,5000 g de amostra e um volume final de 100 mL. Com esta adaptação no procedimento para a análise de ETR em rochas básicas conseguiu-se melhorar os limites de detecção da técnica, tornando possível a determinação de ETR em concentrações próximas à 10 vezes a concentração condritica.

6.4. Resultados obtidos

Amostras problemáticas de anfibolitos, juntamente com materiais de referência internacionais geológicos, foram analisadas utilizando a método analítico para ICP-OES, modificado. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4 e 5, e os novos limites de detecção e quantificação na Tabela 11.

Os resultados indicam que amostras que apresentam teores de ETR na ordem de 5-10 vezes o condrito (amostra LI 255, 256, 259 e 260a, Figura 5) podem ser adequadamente analisadas com a modificação proposta do método. No entanto, em amostras muito empobrecidas, com teores da ordem de 1 à 3 vezes o condrito (amostras LI 257 e 258), torna-se muito difícil uma determinação adequada.

Tabela 11 Limites de detecção (3σ) e quantificação (10σ) obtidos utilizando o procedimento modificado (valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$).

	Limite de Detecção (3σ)	Limite de Quantificação (10σ)
La	0,09	0,3
Ce	0,1	0,5
Pr	0,2	0,8
Nd	0,2	0,7
Sm	0,1	0,4
Eu	0,01	0,03
Gd	0,06	0,2
Tb	0,07	0,2
Dy	0,04	0,1
Ho	0,06	0,2
Er	0,06	0,2
Tm	0,04	0,15
Yb	0,005	0,02
Lu	0,005	0,02
Sc	0,008	0,02
Y	0,01	0,04
Hf	0,04	0,13

Figura 4 Resultados obtidos para ETR em materiais de referência de rochas básicas. Comparação entre o procedimento descrito no item 6.1 (método 1, tradicional) e sua modificação descrita no item 6.3 (método 2).

Figura 5 Resultados obtidos para ETR em amostras de anfibólitos utilizando o procedimento modificado.

7. Procedimentos de abertura de amostras geológicas para ICP-MS

A dissolução completa do material a ser analisado é essencial para a obtenção de resultados analíticos com apreciável exatidão e precisão. Nos itens seguintes são apresentados os métodos de abertura de rochas testados neste trabalho.

É conhecido na literatura (Totland et al., 1992) que o procedimento de abertura por ataque ácido em forno de microondas não é capaz de atacar totalmente amostras que contêm minerais refratários (e.g., zircão). Este fato torna-se problemático em rochas ácidas que contêm estas fases minerais em quantidades consideráveis.

O ataque-padrão para rochas ácidas, citado na literatura e utilizado em vários laboratórios do mundo inteiro, é o do ataque por ácidos do pó de rocha em bomba de teflon (bomba Parr) fechada e aquecida por até 5 dias à 200°C, alcançando pressões de até 10 atm. Ele é demorado, mas mostra-se inteiramente eficiente, com dissolução total dos minerais mais refratários. O método foi também utilizado neste trabalho, com resultados satisfatórios. Foram testados métodos alternativos, como a utilização do ataque em forno de microondas em várias etapas (e.g., ataque como descrito na Tabela 12, repetido várias vezes) e aumento do volume de ácidos, com a finalidade de encontrar um método mais eficiente e menos demorado que o ataque em 5 dias. Outro método alternativo testado neste trabalho foi a abertura por fusão alcalina seguida pela separação cromatográfica em resinas de troca catiônica.

7.1. Ataque ácido em forno de microondas

O método de dissolução utilizado para o ataque ácido em forno de microondas com pressão e temperatura controladas é descrito a seguir.

- 100 mg de amostra com granulação menor que 200 *mesh* são colocados em recipiente (*liners*) de PFA de 100 mL com adição de 5 mL de água deionizada Milli-Q (18 Mohms), 5 mL de ácido nítrico 14 N (destilado *sub-boiling*) e 15 mL de ácido fluorídrico 40% (destilado *sub-boiling*).
- A seguir as amostras são colocadas nos suportes adequados para média pressão no forno de microondas da CEM modelo 2100, e submetidos às condições de ataque descritos na Tabela 12 (o procedimento, automático, passa sucessivamente pelas etapas 1, 2 e 3 referidas na Tabela 12, num período de 90 minutos).

Tabela 12 Condições de ataque em forno de microondas.

Etapas	1^a	2^a	3^a
Percentual utilizado da potência de 950 W do forno	50%	55%	65%
Pressão (psi)	70	85	100
Temperatura (°C)	115	150	180
Tempo (minutos)	30	30	30

As amostras, após o ataque em microondas, são deixadas esfriar até temperatura ambiente e inspecionadas visualmente, para detectar a presença de material não atacado e partículas escuras. Após essa inspeção, as amostras são colocadas em outro suporte apropriado para o forno de microondas e nele levadas para secagem completa em sistema fechado com aquecimento, e a retirada dos vapores dos ácidos fluorídrico e nítrico por meio de vácuo, num tempo total em torno de 3 horas (1^o. programa, Tabela 13). A seguir, com o sistema aberto, são adicionados mais 5 mL de HNO₃ e 5 mL de água deionizada. Novamente a amostra é levada a secagem no sistema fechado por mais 3 horas (2^o programa; ver Tabela 13). Após estes procedimentos, são adicionados mais 5 mL de ácido nítrico e 5 mL de água deionizada e a amostra é aquecida em microondas por 20 minutos na potência de 240 W para dissolução total do resíduo. A solução límpida obtida é então transferida para um frasco de polipropileno de 125 mL, previamente descontaminado, seco e pesado, agregando-se então água deionizada até completar o peso de 100 g. A quantidade de sólidos totais dissolvidos é de cerca de 350 - 600 $\mu\text{g.g}^{-1}$. As soluções permanecem armazenadas nesses frascos à temperatura ambiente. A preparação de um branco, com apenas ácidos e água deionizada, acompanha a preparação de cada conjunto (16 a 18 amostras) de soluções.

Tabela 13 Programas 1 e 2 de secagem das amostras

Programa 1					
Etapas	1^a	2^a	3^a	4^a	5^a
Percentual utilizado da potência de 950 W do forno	35%	30%	25%	20%	20%
Tempo (min.)	60	30	30	30	30
Programa 2					
Etapas	1^a	2^a	3^a	4^a	
Percentual utilizado da potência de 950 W do forno	35%	30%	25%	20%	
Tempo (min.)	60	60	30	30	

7.2. Fusão alcalina (seguida por separação cromatográfica)

Devido à experiência prévia do laboratório com o método de fusão alcalina, que garante a abertura total da amostra, optou-se por testar este método como uma alternativa à utilização do método das bombas tipo Parr.

Para evitar a introdução de grandes quantidades de sólidos dissolvidos no ICP-MS (devido à presença do fundente), foi testada a separação cromatográfica dos sólidos em excesso.

Utiliza-se $0,1000 \pm 0,0001$ g de amostra reduzida a pó com granulometria menor que 200 mesh e $0,3000 \pm 0,0003$ g de mistura 1:4 de tetraborato e metaborato de lítio (grau espectroscópico). Funde-se em forno mufla por 20 minutos, a 1000°C . Verte-se a pérola fundida em béquer de polietileno contendo 20 mL de HCl 2N. Após a solubilização do material fundido com o agitador magnético filtra-se a solução e executa-se a separação cromatográfica utilizando gradientes de concentração de ácidos clorídrico e nítrico em colunas contendo resina de troca catiônica, baseado no trabalho de Watkins & Nolan (1992). O procedimento detalhado encontra-se descrito no item 6.1 deste trabalho.

Com a redução da massa de amostra utilizada para a análise por ICP-MS para 100 mg, em relação aos 500 mg utilizados no procedimento para análise de ETR por ICP-OES (Navarro et al, 2002), foram feitos testes visando reduzir o custo e o tempo gasto no procedimento de separação cromatográfica.

Utilizando o material de referência AC-E, verificou-se o perfil de extração dos elementos com a redução da quantidade de resina e dos volumes de ácidos utilizados na separação cromatográfica.

Na Figura 6 são apresentados os perfis de extração dos ETR, Ba, Hf e Zr obtidos nos testes de otimização (Tabela 14). Os resultados foram obtidos através da análise por ICP-MS no modo quantitativo para os ETR e semi-quantitativo para os elementos maiores, menores e outros traços.

Tabela 14 Variações de condições nos testes de otimização da separação cromatográfica

		Tentativas		
	Procedimento do item 6.1	a	b	c
Altura de resina (cm)	10	5	5	5
Volume de HCl 1,75M (mL)	200	40	50	100
Volume de HNO₃ 1,75M (mL)	200	40	50	100
Volume de HNO₃ 6 M (mL)	100	20	25	50
Volume de HNO₃ 8M (mL)	100	20	25	50
Volume de H₂O (mL)	500	500	500	500
Tempo de separação aproximado (horas)	8	4	4	5
Velocidade de Fluxo (mL.min⁻¹)	2,5	3	3	3

(a)

(b)

Figura 6 Perfis de extração de ETR em colunas cromatográficas, após abertura por fusão alcalina, obtidos nos testes de otimização do procedimento de separação. Redução dos volumes de ácidos à 1/5 (a), 1/4 (b) e 1/2 (c) dos valores do procedimento original.

Figura 6 (cont.): Perfis de extração de ETR em colunas cromatográficas, após abertura por fusão alcalina, obtidos nos testes de otimização do procedimento de separação. Redução dos volumes de ácidos à 1/5 (a), 1/4 (b) e 1/2 (c) dos valores do procedimento original.

Observou-se através da análise semi-quantitativa de elementos maiores, menores e traços que os elementos Li e B, provenientes do fundente e portanto presentes em grande quantidade na solução gerada pelo procedimento de fusão alcalina, não são fixados na resina de troca catiônica, sendo separados da amostra logo no início do procedimento. O mesmo comportamento foi observado para o elemento Si.

A análise dos gráficos da Figura 6 mostra que a redução dos volumes de ácidos para 1/5 (a) ou 1/4 (b) em relação ao procedimento original, não é adequada pois as recuperações dos ETRs atingem, quando muito e na maioria dos casos, apenas 90% do teor total, tendo em parte sido retidos na resina e extraídos apenas nas soluções finais, de limpeza (HNO_3 8M e água deionizada).

Por outra parte, a recuperação nos ETR é bem próxima de 100% dos teores reais, quando aplicada a alternativa com redução de volume de ácidos percolados pela metade (ver Figura 6c). Pin et al (1997) extraem Ba residual com 3 mL de HNO_3 5 mol.L^{-1} . Este procedimento (ilustrado na Figura 6c pela primeira linha tracejada vertical) foi testado sem sucesso para a separação do Ba dos ETR. Observa-se que menos de

5% do total deste elemento foi extraído neste procedimento que, portanto, não foi adotado no presente trabalho.

Sendo assim, foi possível definir um procedimento de separação cromatográfica que utiliza metade do volume de resina de troca catiônica e metade dos volumes de ácidos para extração e conseqüentemente reduz o tempo de separação à aproximadamente 4 horas.

7.3. Ataque ácido em bombas Parr

O método de dissolução utilizado para o ataque ácido em bombas tipo Parr é descrito a seguir.

- 40 mg de amostra com granulação menor que 200 *mesh* são colocados em recipiente de teflon de 23 mL com adição de 2 mL de ácido nítrico 14 N (destilado *sub-boiling*) e 6 mL de ácido fluorídrico 40% (destilado *sub-boiling*);
- o recipiente de teflon é levado à chapa elétrica até a obtenção de massa úmida por duas vezes consecutivas;
- novamente são adicionados 2 mL de ácido nítrico 14 N (destilado *sub-boiling*) e 6 mL de ácido fluorídrico 40% (destilado *sub-boiling*);
- a seguir os recipientes de teflon são inseridos em jaquetas de aço-inox, resistentes a altas pressões, e submetidos às condições de ataque que consistem na permanência em estufa por 5 dias à temperatura constante de 200°C, atingindo pressões de até 10 atm;
- após esfriar, os recipientes de teflon são retirados das jaquetas de aço inox e levados à chapa elétrica até quase secagem para a eliminação do HF;
- adiciona-se 5 mL de HNO₃ destilado e leva-se novamente até quase secagem;
- novamente são acrescentados 5 mL de HNO₃ e os recipientes são aquecidos até a dissolução do material;
- a solução é transferida para frasco de polipropileno de 125 mL e adiciona-se água até o peso de 80g.

8. Desenvolvimento da rotina de análise de ETR por ICP-MS

Conforme descrito no capítulo 6, os ETR vêm sendo determinados de maneira rotineira no Laboratório de Química e ICP, por meio de uma metodologia de extração em resinas de troca iônica em colunas cromatográficas e posterior determinação via ICP-OES com nebulizador ultrassônico, com determinações muito satisfatórias para teores iguais ou superiores a 10 vezes o teor nos condritos (ver itens anteriores; também Navarro et al., 2002). A metodologia torna-se problemática, ou muito demorada, quando as concentrações são menores, como é o caso na maioria das rochas ígneas básicas e ultrabásicas e seus equivalentes metamórficos. Pelas potencialidades do ICP-MS, fica claro que as determinações futuras, mais sensíveis e mais rápidas, devem ser feitas por meio da utilização deste instrumento para os ETR (e.g., Kin et al., 1999).

8.1. Procedimentos iniciais

8.1.1. Otimização do equipamento

O espectrômetro de massa com plasma induzido acoplado modelo ELAN 6100-DRC é mantido sempre em condições *stand-by* de aquecimento, vácuo, etc. O plasma é acionado trinta minutos antes das operações analíticas para estabilização tanto do fluxo do gás como da temperatura da interface (*sampling cone* e *skimmer*), sempre refrigerada. A seguir são efetuados os procedimentos de otimização do espectrômetro para obtenção das melhores condições de sinais para os vários elementos, com os menores efeitos de interferentes do tipo íons óxidos e bivalentes. Essas condições são obtidas, em geral, otimizando-se o fluxo do nebulizador e os detectores com soluções ácidas padrões, com 1 ng.g^{-1} de cada um dos elementos utilizados na tarefa. Em casos mais difíceis, parte-se para uma otimização completa dos vários parâmetros do equipamento, tais como quadrupolo, fluxos de gases do plasma, voltagem do gerador de radiofrequência, etc, após completa limpeza do sistema de nebulização e do amostrador da interface plasma-quadrupolo (*sampling cone* e *skimmer*). O equipamento trabalha com nebulizador do tipo Meinhard acoplado a bomba peristáltica e câmara ciclônica em quartzo, que possibilita maior estabilidade no fluxo da amostra e

níveis mais baixos de detecção que os encontrados em espectrômetros similares no mercado. Esses dois dispositivos trabalham em conjunto com a célula de reação dinâmica (*dynamic reaction cell*, DRC) que funciona como um pré-quadrupolo, selecionando os elementos que irão passar para o quadrupolo propriamente dito. Para que esse pré-quadrupolo funcione como DRC deve ser injetado nele um gás (amônia) que possibilite, através de reações gasosas, a formação de novos compostos e a eliminação de interferentes presentes na matriz ou no próprio plasma. O sistema DRC é automaticamente otimizado dentro do conjunto inteiro de otimizações, sendo então sempre utilizado como um pré-quadrupolo, embora nem sempre seja usado como uma célula de reação dinâmica.

Os principais dados avaliados nesse procedimento são as intensidades dos elementos usados na otimização, cobrindo a gama desde elementos muito leves com baixa relação m/z (Mg, 24) até elementos pesados como o urânio (m/z , 238). São avaliados também os dados de intensidade nos pontos “brancos” no espectro (as massas 8,5 e 220), e a relação de íons óxidos e íons bivalentes que devem ser mantidos abaixo de 3% para obter-se bons resultados analíticos, principalmente na análise de ETR. Na Tabela 15 são apresentadas as condições mínimas para uma boa otimização do equipamento (manual PerkinElmer/Sciex, 2000).

Tabela 15 Condições limites para otimização do ELAN 6100 DRC.

Sensibilidade	
Mg	> 6000 cps /1 ng.g ⁻¹
In	> 30000 cps /1 ng.g ⁻¹
U	> 20000 cps /1 ng.g ⁻¹
Linha base (background)	
220	< 2 cps
8,5	< 2 cps
Íons duplamente carregados e íons óxidos	
Ba ⁺⁺ / Ba ⁺	< 3%
CeO ⁺ /Ce ⁺	< 3%

8.1.2. Testes de brancos

Os trabalhos experimentais no ICP-MS iniciaram-se com uma verificação dos níveis de contaminantes na água e nos reagentes utilizados no ICP-MS. Através do programa “*TotalQuant*” (programa para análises semi-quantitativas) verificou-se a presença de contaminantes, e seus teores, em a): água deionizada de 18 Mohms.cm produzida no laboratório com o deionizador da Millipore, modelo Milli-Q plus, b): água tri-distilada obtida em destilador de quartzo, c): ácido nítrico de grau analítico (*p.a.*), d): ácido nítrico destilado a temperaturas “*sub-boiling*” em equipamento de quartzo. O ácido fluorídrico destilado “*sub-boiling*”, em aparelho de PFA (polifluoralcoxi), foi adicionado às soluções e analisado posteriormente em conjunto com as amostras. Os resultados obtidos para as águas e ácidos são apresentados na Tabela 16.

Os resultados mostram que tanto a água tri-distilada quanto a água deionizada apresentam os mesmos contaminantes S, K e Fe; em parte, os picos correspondentes podem também resultar dos interferentes poliatômicos $^{16}\text{O}_2^+$ (m/z 32 uma – unidade de massa atômica - ; interferente do S), $^{38}\text{ArH}^+$ (m/z 39 uma; K), e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ (m/z 56 uma; Fe). Na água Milli-Q recém-deionizada, utilizada antes do armazenamento (2ª coluna da Tabela 16), observa-se uma elevada quantidade de nitrogênio, incomum tanto na água tri-distilada quanto na mesma água Milli-Q armazenada por horas em frasco de polietileno. Essa elevada concentração em N deve provir do nitrogênio do ar, dissolvido nessa água recém deionizada. Chamam também a atenção os teores de Si (66 pg.g^{-1}), Br ($1,5 \text{ ng.g}^{-1}$) e iodo (26 pg.g^{-1}) na água tri-distilada, e os 5 pg.g^{-1} de Sr na água deionizada armazenada devidos, provavelmente, à contaminação pelo recipiente de armazenamento da água. Outro ponto ainda sob investigação é a possível contaminação de selênio na água tri-distilada (76 pg.g^{-1}) e Milli-Q recém produzida (25 pg.g^{-1}), que também pode ser causada por uma interferência poliatômica de $^{40}\text{Ar}_2^+$ (m/z 80 uma), além dos teores de carbono ($2,3 \text{ ng.g}^{-1}$) e de Sc (16 pg.g^{-1}) na água tridestilada (Tabela 16).

O ácido preferencialmente utilizado, o HNO_3 , de qualidade *p.a.*, apresenta contaminações significativas de vários elementos, principalmente B, Cu, Rb, Na, Mg, Al, Sr, Ti, Cr, Mn, Ag, Zr, Sn, Ba, além de Fe, Co e Ni. O mesmo ácido, destilado em

sistemas “*sub-boiling*”, mostra teores claramente inferiores de contaminantes: B, Cu e Rb (diminuição de 10 vezes), Na (1000 x), Mg (35x), Al e Sr (3x), Ti (2x), Cr (4x), Mn (2,5x), Ag e Zr (30x), Sn (20x), Ba (100x). Os teores de Fe, Co e Ni determinados podem estar, em parte, aumentados por geração dos interferentes poliatômicos (ver relação no parágrafo anterior), devendo-se minimizar ou inibir esse efeito com a utilização da cela de reação dinâmica *DRC*.

Os resultados apresentados na Tabela 16 mostram que para o ICP-MS é adequada a utilização de água deionizada Milli-Q e o ácido nítrico destilado em temperatura *sub-boiling*, para a análise da maioria dos elementos de transição e aqueles que ocorrem normalmente como contaminantes. Por outro lado, os níveis de contaminação são extremamente baixos, ou não detectáveis, para a maioria dos elementos restantes, entre eles os ETR, o Th e o U, mesmo em ácido *p.a.* não destilado.

8.1.3. Descontaminação dos materiais utilizados

Os materiais utilizados na dissolução das amostras e no armazenamento das soluções prontas são preferencialmente de plásticos do tipo PFA (polifluoralcoxi), PE (polietileno) e PP (polipropileno). Esses materiais, mais que os de vidro, apresentam maior facilidade em procedimentos de descontaminação bem como menor efeito memória, herdado das soluções anteriores e as de limpeza. Os procedimentos de limpeza, amplamente descritos na literatura por diversos autores, consistem na lavagem com detergente apropriado para material de laboratório e água de torneira, a seguir lavagem com água deionizada, e mergulhos em soluções de ácido nítrico *p.a.* 10% (v/v) por 2 dias a temperatura ambiente. Finalmente, os materiais são lavados de 4 a 6 vezes com água deionizada Milli-Q e secados em capelas de fluxo laminar à temperatura ambiente ou em estufas a 80°C. A descontaminação por vapor de ácido nítrico, outra possível técnica, é de resultados mais rápidos, mas diminui o prazo de vida útil dos recipientes (Richter, 2001).

Tabela 16: Resultados obtidos para as análises de ácidos e águas durante o teste de brancos

analito	H ₂ O (1)	H ₂ O (2)	H ₂ O (3)	HNO ₃ (a)	HNO ₃ (b)	HNO ₃ (c)	HNO ₃ (d)	Std 5035	Std 5035	Interferências
	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	obtido (ug/L)	esperado (ug/L)	
⁷ Li	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,006	0,000		
⁹ Be	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
¹¹ B	0,000	0,007	0,007	0,011	0,004	0,212	0,280	0,002		
¹² C	2,301	0,000	0,000	81,847	49,749	0,000	0,000	78,475		
¹⁴ N	0,000	1,89E+06	0,000	2,04E+09	2,07E+08	2,13E+08	2,17E+08	6,16E+06		
²³ Na	0,000	0,000	0,000	0,066	0,041	69,373	92,514	0,528		
²⁴ Mg	0,000	0,000	0,000	0,189	0,138	6,945	9,296	1,486	1,000	
²⁷ Al	0,000	0,000	0,000	0,705	0,332	2,376	2,926	1,039	1,000	
²⁸ Si	0,066	0,000	0,000	15,011	14,439	16,771	18,275	2,459		¹⁴ N ₂ ⁺
³¹ P	0,000	0,000	0,000	82,139	85,125	80,674	90,239	1,391		¹⁵ N ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁶ OH ⁺
³² S	12187	14714	15076	40440	37045	47839	38866	25290		¹⁶ O ₂ ⁺ , ¹⁵ NOH ⁺ , ¹⁴ N ¹⁸ O ⁺
³⁵ Cl	82	56	73	0,000	0,000	0,000	0,000	71,163		
³⁹ K	2,318	2,574	2,901	0,000	0,000	0,000	0,000	3,686		³⁸ ArH ⁺
⁴⁰ Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
⁴⁵ Sc	0,016	0,005	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
⁴⁸ Ti	0,000	0,000	0,000	0,097	0,079	0,197	0,250	0,015		
⁵¹ V	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
⁵² Cr	0,000	0,000	0,000	0,311	0,288	1,109	1,327	1,052	1,000	
⁵⁵ Mn	0,000	0,000	0,000	0,109	0,112	0,199	0,250	1,029	1,000	
⁵⁶ Fe	10,250	13,021	11,596	50,314	50,199	61,655	60,406	28,489		⁴⁰ Ar ¹⁵ N ⁺ ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁵ NH ⁺
⁵⁹ Co	0,000	0,000	0,000	0,012	0,006	0,013	0,016	0,000		
⁶⁰ Ni	0,000	0,000	0,000	0,170	0,174	0,196	0,294	0,096		
⁶³ Cu	0,000	0,000	0,000	0,030	0,012	0,315	0,495	1,368	1,000	
⁶⁴ Zn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
⁶⁹ Ga	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,003	0,003	0,019		
⁷² Ge	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
⁷⁵ As	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
⁸⁰ Se	0,076	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,497		
⁷⁹ Br	1,543	0,000	0,000	2,895	1,977	0,158	0,000	0,000		

Tabela 16: (cont.): Resultados obtidos para as análises de ácidos e águas durante o teste de brancos

analito	H ₂ O (1)	H ₂ O (2)	H ₂ O (3)	HNO ₃ (a)	HNO ₃ (b)	HNO ₃ (c)	HNO ₃ (d)	Std 5035	Std 5035	Interferências
	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	obtido (ug/L)	esperado (ug/L)	
¹⁶⁹ Tm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
¹⁷² Yb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
¹⁷⁵ Lu	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
¹⁷⁸ Hf	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
¹⁸¹ Ta	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
¹⁸² W	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
¹⁸⁵ Re	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
¹⁸⁹ Os	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
¹⁹³ Ir	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
¹⁹⁵ Pt	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000		
¹⁹⁷ Au	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000		
²⁰² Hg	0,000	0,000	0,000	0,019	0,008	0,004	0,005	0,003		
²⁰⁵ Tl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
²⁰⁸ Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,180	0,324	1,252	1,000	
²⁰⁹ Bi	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,003	0,004	0,001		
²³² Th	0,000	0,000	0,000	0,063	0,040	0,019	0,017	2,078	1,000	
²³⁸ U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,004	0,001		

Obs.:

H₂O (1) = água tri-destilada em destilador de quartzo

H₂O (2) = água deionizada 18Mohms (Milli-Q) no momento do uso.

H₂O (3) = água deionizada em Milli-Q (18Mohms) e armazenada em frasco plástico.

HNO₃ (a) = mistura 1:3 de ácido nítrico destilado sub-boiling com água tri-destilada

HNO₃ (b) = mistura 1:3 de ácido nítrico destilado sub-boiling com água deionizada

HNO₃ (c) = mistura 1:3 de ácido nítrico para análise (p.a.) com água tridestilada

HNO₃ (d) = mistura 1:3 de ácido nítrico p.a. com água deionizada

Std 5035 = material de referência multi-elementar da PerkinElmer rastreável por padrões NIST.

8.2. ETR em rochas básicas (rotina reebásicas)

Apesar do principal objetivo deste trabalho ser a análise de ETR em granitóides (rochas ácidas), inicialmente criou-se um programa analítico para determinação quantitativa dos elementos terras raras e dos elementos Rb, Nb, Cs, Ba, Hf, Ta, Tl, Pb, Th e U em rochas básicas visando evitar os possíveis problemas de dissolução conhecidos para rochas ácidas que possuem muitos minerais refratários como zircão. Este primeiro programa foi criado no *workspace* do ICP-MS para análises quantitativas. Nesse espaço são determinados: o número de passagens em cada ponto para leitura do sinal, o número de replicatas (e.g., 3 vezes) e as leituras por cada replicata. É determinado também o tempo de leitura do detector em cada ponto. Todos esses parâmetros são modificados em função da sensibilidade dos elementos.

Neste programa são também definidos os isótopos analisados, o tipo de varredura a efetuar (análises no ponto ou modo de varredura), o processamento do sinal, etc. Para cada um dos isótopos escolhidos é possível eliminar matematicamente a interferência de outros isóbaros presentes na amostra. São informados ainda os parâmetros de calibração: tipo de curva de calibração e as unidades e concentrações dos padrões. O programa criado, para rochas básicas e ultrabásicas, foi denominado “reebásicas”. Os dados referentes a limites de detecção (3σ) e de quantificação (10σ) para este programa, obtidos através de leituras consecutivas de brancos, são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 Limites de detecção (3σ) e de quantificação (10σ) para o programa “reebásicas”.

Elementos	massa	SD branco	Sensibilidade	concentração.	L.D.	LQ
	(uma)	contagens (counts)	contagens/ $\mu\text{g.g}^{-1}$	1s	3σ ng.g^{-1} na rocha	10σ ng.g^{-1} na rocha
			na rocha	ng.g^{-1} na rocha		
Rb	85	3,099	41729	0,0743	0,223	0,74
Nb	93	0,895	47745	0,0187	0,056	0,19
In	115	48,914	24668	1,9829	5,949	19,83
Cs	133	10,298	34973	0,2945	0,883	2,94
Ba	135	1,929	2836	0,6802	2,041	6,80
La	139	4,875	47011	0,1037	0,311	1,04
Ce	140	4,097	40098	0,1022	0,307	1,02
Pr	141	5,895	44298	0,1331	0,399	1,33
Nd	146	15,681	8058	1,9460	5,838	19,46
Sm	147	27,241	6814	3,9978	11,993	39,98
Eu	151	37,203	22208	1,6752	5,026	16,75
Tb	159	20,548	48649	0,4224	1,267	4,22
Gd	160	28,018	21481	1,3043	3,913	13,04
Dy	162	24,383	24523	0,9943	2,983	9,94
Ho	165	37,327	79566	0,4691	1,407	4,69
Er	166	26,149	31189	0,8384	2,515	8,38
Tm	169	37,517	83881	0,4473	1,342	4,47
Yb	174	35,537	13780	2,5789	7,737	25,79
Lu	175	47,575	40674	1,1697	3,509	11,70
Hf	178	12,089	11348	1,0653	3,196	10,65
Ta	181	18,172	28685	0,6335	1,901	6,34
Tl	205	31,406	9713	3,2334	9,700	32,33
Pb	208	2,182	12968	0,1683	0,505	1,68
Th	232	8,341	47433	0,1758	0,528	1,76
U	238	17,164	46620	0,3682	1,105	3,68

Observação: fator de diluição igual à 1000 vezes (0,1000 g em 100 mL)

As curvas de calibração foram montadas a partir de materiais de referência geológicos, dissolvidos através do ataque ácido em forno de microondas (procedimento descrito em detalhe no item 7.1). Após alguns testes, definiram-se as massas mais adequadas para a análise dos elementos em questão, assim como os padrões utilizados na curva de calibração. As curvas de calibração (não representadas aqui), utilizando os materiais de referência DR-N (diorito) e BE-N (basalto) do GIT, OU-1 (tufo vulcânico) e OU-2 (dolerito) da International Association of Geoanalysts - IAG (Thompson et al, 1997 e 2000a) e JA-1 (andesito) do GSJ, foram lineares típicas do tipo ($ax + b$), que em média apresentaram 3 a 4 noves nos coeficientes de correlação.

8.3. ETR em rochas ácidas (rotina reeácidas)

Com a experiência adquirida na rotina de análise de ETRs em rochas básicas, iniciaram-se os testes para análises em rochas ácidas, nas quais são comuns as dificuldades de abertura de amostra.

O programa para análises de rochas graníticas, intitulado de “reeácidas”, foi modificado, em relação aos materiais mais máficos, devido ao interesse em outros elementos de transição que apresentam teores diminutos nas rochas graníticas, como Sc, Y e outros. Antecipadamente, foram determinadas as sensibilidades de cada elemento e linearizados os detectores para aqueles elementos, para efetuar as determinações ora no detector analógico, ora no de pulso. A linearização pode otimizar uma faixa de trabalho de 8 à 9 ordens de magnitude, podendo ir de $0,1 \text{ pg.g}^{-1}$ à $100 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ (Thomas, 2002). Os materiais de referência utilizados para a elaboração das curvas de calibração foram solubilizados por ataque ácido em forno de microondas, conforme descrito no item 7.1. Os materiais utilizados inicialmente para as curvas de calibração foram os granitos GS-N e GH do GIT, o diorito gneiss SY-4 do Canmet, e o riólito JR-1 do GSJ. Para o controle do *drift*, foi utilizado o granito GA do GIT. Porém com a experiência adquirida experimentalmente definiu-se que melhores curvas eram obtidas com os materiais de referência AC-E, GS-N, GA e GH do GIT. Para o controle do *drift*, passou-se a utilizar o riólito JR-1 do GSJ.

Os limites de detecção e quantificação (Tabela 18) foram obtidos através de 11 leituras consecutivas da amostra de branco.

Tabela 18 Limites de detecção (3σ) e de quantificação (10σ) para o programa “reeácidas”.

Elementos	massa (uma)	SD branco contagens (counts)	Sensibilidade contagens/ $\mu\text{g g}^{-1}$ na rocha	concentração 1s ng. g^{-1} na rocha	L.D. 3σ ng. g^{-1} na rocha	LQ 10σ ng. g^{-1} na rocha
Sc	45	185,06	14492	12,770	38,31	127,70
Y	89	62,87	25623	2,454	7,36	24,54
Zr	90	149,20	14177	10,524	31,57	105,24
Nb	93	31,97	20506	1,559	4,68	15,59
Ba	135	268,88	1474	182,442	547,33	1824,42
La	139	45,18	23133	1,953	5,86	19,53
Ce	140	88,23	20378	4,330	12,99	43,30
Pr	141	15,74	25179	0,625	1,88	6,25
Nd	143	80,26	3140	25,558	76,67	255,58
Sm	147	13,32	3969	3,357	10,07	33,57
Eu	151	3,43	12943	0,265	0,79	2,65
Gd	157	5,56	4377	1,271	3,81	12,71
Tb	159	4,95	25988	0,190	0,57	1,90
Dy	161	3,77	5184	0,727	2,18	7,27
Ho	165	3,72	24609	0,151	0,45	1,51
Er	166	2,65	9069	0,292	0,88	2,92
Tm	169	3,04	26652	0,114	0,34	1,14
Yb	173	2,34	4282	0,546	1,64	5,46
Lu	175	2,21	25226	0,088	0,26	0,88
Hf	179	3,64	3491	1,042	3,12	10,42
Ta	181	6,70	21866	0,306	0,92	3,06
Pb	208	69,66	12705	5,483	16,45	54,83
Th	232	76,17	18837	4,044	12,13	40,44
U	238	16,38	19055	0,860	2,58	8,60

Observação: fator de diluição igual à 2000 vezes (0,1000 g em 200 mL)

9. Correções aplicadas aos dados do ICP-MS

Neste capítulo serão discutidos os procedimentos aplicados nos dados obtidos neste trabalho. Os estudos experimentais aqui apresentados mostraram que apenas a correção de drift e de interferências moleculares são suficientes para a obtenção de resultados precisos e exatos.

9.1. *Drift instrumental*

Existe uma vasta literatura abordando os problemas de *drift*, que ocorrem tanto na espectrometria óptica OES quanto na de massa. Podemos destacar, entre eles, a influência da viscosidade da solução-amostra, deficiências na nebulização ao longo do tempo, mudanças na temperatura do plasma, etc. (Carré et al, 1992). Na espectrometria de massa, soma-se a esses fatores ainda os problemas de bloqueios crescentes nas aberturas do *sampling cone* e do *skimmer* devido a deposição constante de materiais provenientes da amostra do plasma. Desta forma, torna-se imprescindível que o laboratório tenha alguma estratégia para correção do sinal gerado pelo equipamento. Uma das estratégias utilizadas corriqueiramente na técnica de ICP-MS é a adição de um determinado teor de um elemento (*spike*), inexistente na amostra. As leituras são então corrigidas tomando como referência a intensidade desse padrão interno, eliminando-se assim os fatores causadores do *drift*. A sensibilidade do instrumento MS, no entanto, é tamanha que é praticamente impossível encontrar, em amostras geológicas, algum elemento que seja adequado para essa estratégia (exceções podem ser o Tl e o In, em algumas poucas amostras geológicas).

A estratégia de correção de *drift* do ICP-MS utilizada no Laboratório é uma adaptação daquela já utilizada há vários anos na correção de *drift* na espectrometria óptica (Janasi et al., 1995). As amostras são analisadas conjuntamente com o branco e com as soluções padrões para a construção da curva de calibração (com padrões internacionais denominados *reference materials*, RM – com valores citados na literatura apenas recomendados - e *certified reference materials*, CRM, com valores certificados, citados na literatura CRM) e uma amostra controladora do *drift*, na seqüência indicada a seguir:

branco padrão, leitura 1 do drift, 1º padrão curva calibração, amostra 1, amostra 2, amostra 3, amostra 4 (1º padrão de controle de qualidade, C.Q.), leitura 2 do drift, 2º padrão curva calibração, amostra 5, amostra 6, amostra 7, branco das amostras, leitura 3 do drift, 3º padrão curva calibração, amostra 8 (paralela amostra 1), amostra 9, amostra 10, amostra 11, leitura 4 do drift, 4º padrão curva calibração, amostra 12 (paralela amostra 5), amostra 13, amostra 14, amostra 15, leitura 5 do drift, 5º padrão curva calibração, amostra 16, amostra 17, amostra 18 (2º padrão C.Q.), branco padrão, leitura 6 do drift.

As amostras 4 e 18 correspondem a soluções de *RM* e *CRM*, lidas como amostras-problema, e as amostras 8 e 12 são duplicatas das amostras 1 e 5. A curva de calibração é construída com 6 pontos para cada elemento (5 *CRM* e/ou *RM* e o branco). A solução para controle do *drift* pode ser um material de referência preparado da mesma forma que as demais amostras, ou uma amostra qualquer utilizada para essa finalidade. O “branco do padrão” é uma solução preparada conjuntamente com os padrões, enquanto que o “branco das amostras” é preparado com as amostras analisadas. As correções são feitas utilizando unicamente a intensidade da leitura, um procedimento que facilita os cálculos. A correção é feita proporcionalmente, em escala temporal. O tempo entre cada par de leituras da solução de controle do *drift* (leituras 1 e 2 da solução de controle do *drift*, ou 2 e 3, etc.) é em média de 25 minutos. Os resultados das contagens obtidas para todas as leituras são exportados para uma planilha “Excel”, onde os dados são recalculados para minimizar os efeitos do *drift* do equipamento nos resultados analíticos.

A correção do drift na planilha eletrônica inicia-se com a correção das contagens totais das soluções, através da equação 1:

$$L_{am\ 1} \times L_{drift\ 1} / L_{drift\ 2} \times (1 - ((L_{drift2} - L_{drift\ 1}) / L_{drift\ 2}) \times ((t_{am1} - t_{drift1}) / (t_{drift2} - t_{drift\ 1})))$$

(equação 1)

Desta forma, entre duas leituras consecutivas da solução de *drift*, apenas os valores das leituras de intensidades das amostras e seus respectivos tempos (termos em **negrito** na fórmula) é que irão se alterando na equação acima. Na leitura de intensidade da primeira amostra após a “leitura 2 do *drift*” todos os termos em *itálico* na fórmula acima irão se alterar para o próximo valor, ou seja, o valor inicial de *drift 1*

passará ao valor de *drift* 2, que por sua vez passará a *drift* 3, e assim sucessivamente, até finalizar todas as leituras de intensidades de amostras.

A seguir, efetua-se a correção de *drift* do branco, cujo valor é subtraído do valor corrigido de cada uma das leituras de intensidade. Esse procedimento da eliminação da intensidade do branco de cada uma das intensidades de amostras e padrões é comumente efetuado em espectrometria de massa por ICP para que sejam descontados os efeitos de ruído de fundo, que causam elevação do background, em cada ponto do espectro de massa.

A correção do *drift* do branco é realizada com a equação 2, abaixo:

$$L_{am\ 1} = (L_{bco\ 1} + ((L_{bco\ 2} - L_{bco\ 1}) \times ((t_{am1} - t_{bco1}) / (t_{bco\ 2} - t_{bco\ 1}))) \quad (\text{equação 2})$$

Ambas equações levam em consideração os seguintes preceitos:

- a) A variação do sinal é contada, para efeito matemático, após a primeira leitura de *drift*;
- b) O valor da variação das intensidades das leituras (*drift*) é linearmente corrigido ao longo do tempo, para cada um dos elementos analisados.

As “curvas” ou linhas de calibração são construídas somente após as correções dos sinais. Cabe ressaltar que essas curvas, construídas com os valores corrigidos, devem apresentar coeficientes de correlação mostrando, como mínimo, 3 noves e, idealmente, até 4 noves, convertendo-se o valor deste coeficiente de correlação em controle implícito de controle de qualidade. Curvas de calibração com coeficientes piores são rejeitadas, devendo-se procurar as causas para tais desvios (e.g., calibração inadequada do aparelho, problemas nas preparações das soluções dos padrões, *drift* muito acentuado e/ou muito pontual, etc.). Neste caso, evidentemente, o procedimento inteiro é repetido (incluindo, eventualmente, a preparação de novas soluções), até a obtenção de valores adequados.

9.2. Interferências da matriz

Os efeitos de matriz, existentes no ICP-MS, são geralmente classificados em: interferências espectroscópicas e interferências não espectroscópicas.

As interferências espectroscópicas incluem os elementos isóbaros presentes na matriz, assim como as espécies moleculares (geralmente espécies poliatômicas como

óxidos e dímeros). Esses efeitos são às vezes classificados como efeitos aditivos da matriz pois alteram a interceptação da curva de calibração.

As interferências não espectroscópicas referem-se a mudanças na intensidade do sinal não relacionadas com a presença de um componente espectral. Tais interferências são classificadas como efeitos multiplicativos da matriz por que afetam a inclinação da curva de calibração. Esses efeitos são acentuados nos casos em que trabalha-se analitos leves em uma matriz com alta concentração de elementos pesados (Montaser, 1998).

9.2.1. *Interferências isobáricas*

As interferências isobáricas, ou seja, elementos diferentes com massas coincidentes, são corrigidas através do programa do equipamento que leva em consideração as abundâncias isotópicas naturais dos elementos químicos.

9.2.2. *Interferências moleculares*

Encontra-se amplamente descrito na literatura o problema de interferências causadas pelas espécies moleculares iônicas geradas no plasma. A matriz e os ácidos utilizados na dissolução da amostra podem causar estes efeitos de interferências por geração de íons monovalentes no plasma de argônio, em particular devido a formação de óxidos e hidróxidos.

É conhecido na literatura que as razões MO^+/M^+ dependem de parâmetros de operação como a potência do plasma, a velocidade de fluxo do gás *carrier* e as condições instrumentais, como a distância entre a bobina de RF e o cone amostrador, assim como o tamanho dos orifícios dos cones (*sampler* e *skimmer*). A otimização dos parâmetros instrumentais, o uso de plasma de alta potência e a baixa velocidade de fluxo de gás do nebulizador para aumentar o tempo de residência, são caminhos para reduzir e controlar a produção das razões de óxidos para níveis menores que 0,02 (2%). Entretanto, ainda nesses níveis, é necessária a correção para estas interferências em uma rotina de análise multielementar.

Outras abordagens para reduzir os níveis de formação de óxidos e hidróxidos são:

- 1) Sistemas de introdução de amostra sem a presença de água, tais como a possibilidade de equipamento com metodologia de “desgaste” (*ablation*) por

laser, ou as opções para utilizar a vaporização eletrotérmica e um sistema de dessolvatação por membrana no nebulizador ultassônico, que podem reduzir a formação de óxidos, gerando-se, porém, um aumento do efeito matriz.

- 2) Separações químicas utilizando métodos de separação *on-line*, e precipitação ou extração por solvente, que reduzem a produção de óxidos, mas podem gerar problemas adicionais por remoção da matriz, por exemplo, de concentrações muito baixas de ETR em águas.
- 3) Instrumentação alternativa, como a adição de um gás e células de reação dinâmica, que reduzem drasticamente a produção de óxidos. O ICP-MS de alta resolução pode, em alguns casos, separar o sinal do analito do óxido interferente.

Correções matemáticas bastante complexas são citadas na literatura, porém em uma rotina de análise multielementar de amostras naturais, deve-se encontrar uma abordagem que concilie a eficiência com a simplicidade para controlar e corrigir estas interferências.

A abordagem para correção mais comum é utilizar correções matemáticas em resultados obtidos. Muitos tipos de correções foram propostas, mas as mais citadas utilizam as razões MO^+/M^+ medidas em soluções monoelementares.

Neste trabalho adotou-se a estratégia descrita em Aries et al (2000), baseada nos seguintes princípios:

- há correlação entre o $\log (MO^+/M^+)$ e a energia de ligação de MO;
- há relação linear entre $\log (MO/M)$ e a energia de dissociação de monóxidos de diferentes metais. Sendo assim, de acordo principalmente com a temperatura do plasma, os monóxidos podem ser considerados 100% ionizados (MO^+).
- pode-se considerar que a relação $(MO^+/M^+)/ (M'O^+/M'^+)$ (onde M' é um elemento normalizador utilizado nas equações para correção) é constante quando o equipamento opera sob condições padrões iguais na amostra e em uma solução padrão, possibilitando o cálculo da espécie MO^+ em uma amostra desconhecida através da Equação 3:

$$\begin{aligned} (MO^+/M^+)/ (M'O^+/M'^+) &= K_{(M/M')} \\ MO^+ &= K_{(M/M')} * (M'O^+/M'^+) * M^+ \end{aligned} \quad \text{(Equação 3)}$$

onde $K_{(M/M')}$ é obtido através de medidas em soluções padrão, e onde M^+ e $(M'O^+/M'^+)$ são medidas na amostra problema.

O seguinte procedimento foi adotado como rotina de análise:

- 1) Diariamente a velocidade de fluxo do nebulizador foi otimizada para obter um compromisso entre a máxima intensidade dos íons monovalentes e, ao mesmo tempo, minimizar a produção de óxidos e espécies bivalentes.
- 2) Soluções monoelementares de $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$ em rocha (dos elementos potenciais interferentes na análise de elementos terras raras) preparadas a partir de sais ultrapuros por dissolução em ácido nítrico bidestilado, são analisadas para determinação das razões de produção de óxidos e hidróxidos (determinação de $K_{(M/M')}$). Foram considerados potenciais interferentes apenas os metais cuja massa adicionada à 16 (formação de $M^{16}\text{O}^+$) ou 17 (formação de $M^{16}\text{O}^1\text{H}^+$) coincide com o isótopo utilizado na análise de ETR. As possíveis interferências estudadas são apresentadas na Tabela 19. As razões obtidas apresentam valores próximos aos apresentados por Aries et al (2000), conforme pode-se observar na Tabela 20.
- 3) Após a aquisição dos dados, as interferências são corrigidas em uma planilha de cálculos, através da utilização das equações da Tabela 21.

O procedimento de correção descrito foi aplicado na análise de diversos materiais de referência internacionais geológicos, observando-se grande melhoria dos resultados, principalmente para ETR pesados em rochas ácidas que sofrem interferências dos ETR leves presentes muitas vezes em concentrações elevadas.

Tabela 19 Espécies interferentes na análise de ETR.

Elemento	Isótopo utilizado	Abundância do isótopo utilizado (%)	Óxido interferente	Hidróxido interferente
Sc	45	100	(4.67) ²⁹ Si ¹⁶ O	(92.23) ²⁸ Si ¹⁶ O ¹ H
Y	89	100	(7.73) ⁷³ Ge ¹⁶ O	(27.66) ⁷² Ge ¹⁶ O ¹ H
Zr	90	51.45	(35.94) ⁷⁴ Ge ¹⁶ O (0.89) ⁷⁴ Se ¹⁶ O	(7.73) ⁷³ Ge ¹⁶ O ¹ H
Nb	93	100	(7.73) ⁷⁷ Se ¹⁶ O	(7.44) ⁷⁶ Ge ¹⁶ O ¹ H (9.36) ⁷⁶ Se ¹⁶ O ¹ H
Ba	135	6.592	(8.59) ¹¹⁹ Sn ¹⁶ O	(24.23) ¹¹⁸ Sn ¹⁶ O ¹ H
La	139	99.9098	(0.908) ¹²³ Te ¹⁶ O (42.64) ¹²³ Sb ¹⁶ O	(4.63) ¹²² Sn ¹⁶ O ¹ H (2.603) ¹²² Te ¹⁶ O ¹ H
Ce	140	88.48	(5.79) ¹²⁴ Sn ¹⁶ O (4.816) ¹²⁴ Te ¹⁶ O (0.10) ¹²⁴ Xe ¹⁶ O	(0.908) ¹²³ Te ¹⁶ O ¹ H (42.64) ¹²³ Sb ¹⁶ O ¹ H
Pr	141	100	(7.139) ¹²⁵ Te ¹⁶ O	(5.79) ¹²⁴ Sn ¹⁶ O ¹ H (4.816) ¹²⁴ Te ¹⁶ O ¹ H (0.10) ¹²⁴ Xe ¹⁶ O ¹ H
Nd	143	12.18		(18.95) ¹²⁶ Te ¹⁶ O ¹ H (0.09) ¹²⁶ Xe ¹⁶ O ¹ H
Sm	147	15.0	(21.2) ¹³¹ Xe ¹⁶ O	(33.80) ¹³⁰ Te ¹⁶ O ¹ H (4.1) ¹³⁰ Xe ¹⁶ O ¹ H (0.106) ¹³⁰ Ba ¹⁶ O ¹ H
Eu	151	47.8	(6.592) ¹³⁵ Ba ¹⁶ O	(2.417) ¹³⁴ Ba ¹⁶ O ¹ H
Gd	157	15.65	(100) ¹⁴¹ Pr ¹⁶ O	(10.4) ¹³⁴ Xe ¹⁶ O ¹ H (88.48) ¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ¹ H
Tb	159	100	(12.18) ¹⁴³ Nd ¹⁶ O	(27.13) ¹⁴² Nd ¹⁶ O ¹ H (11.08) ¹⁴² Ce ¹⁶ O ¹ H
Dy	161	18.9	(8.30) ¹⁴⁵ Nd ¹⁶ O	(23.80) ¹⁴⁴ Nd ¹⁶ O ¹ H (3.1) ¹⁴⁴ Sm ¹⁶ O ¹ H
Ho	165	100	(13.8) ¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O	(5.76) ¹⁴⁸ Nd ¹⁶ O ¹ H (11.3) ¹⁴⁸ Sm ¹⁶ O ¹ H
Er	166	33.6	(5.64) ¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O (7.4) ¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O	(13.8) ¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O ¹ H
Tm	169	100	(52.2) ¹⁵³ Eu ¹⁶ O	(0.20) ¹⁵² Gd ¹⁶ O ¹ H (26.7) ¹⁵² Sm ¹⁶ O ¹ H
Yb	173	16.12	(15.65) ¹⁵⁷ Gd ¹⁶ O	(20.47) ¹⁵⁶ Gd ¹⁶ O ¹ H (0.06) ¹⁵⁶ Dy ¹⁶ O ¹ H
Lu	175	97.41	(100) ¹⁵⁹ Tb ¹⁶ O	(24.84) ¹⁵⁸ Gd ¹⁶ O ¹ H (0.10) ¹⁵⁸ Dy ¹⁶ O ¹ H
Hf	179	13.629	(24.9) ¹⁶³ Dy ¹⁶ O (41.0) ¹⁹² Os ¹⁶ O	(0.14) ¹⁶² Er ¹⁶ O ¹ H (25.5) ¹⁶² Dy ¹⁶ O ¹ H
Pb	208	52.4	(0.79) ¹⁹² Pt ¹⁶ O	(37.3) ¹⁹¹ Ir ¹⁶ O ¹ H
U	238	99.2745		

Obs.: entre parênteses são apresentadas as abundâncias isotópicas - em % - dos cátions, possíveis formadores de óxidos.

(fontes: Aries et al, 2000, Montaser, 1998 e dados próprios)

Tabela 20 Razões de produção de óxidos no plasma: (a) obtidas neste trabalho; (b) apresentadas no trabalho de Aries et al (2000).

	MO/M (a)	MO/M(b)
Ba	0,001528	0,000754
Ce	0,001209	0,01995
Eu	0,000678	0,000389
La	0,000048	0,02276
Nd	0,020094	0,01882
Pr	0,023005	0,02031
U	0,027987	0,03955
Sm	0,004315	
Gd	0,011284	

Tabela 21 Equações para correções de interferências na análise de ETR (o número entre aspas corresponde à massa analisada).

Analito	Equação para correção de interferências
¹⁵¹ Eu ⁺	"151" - ¹³⁵ Ba ¹⁶ O ⁺ - ¹³⁴ Ba ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹⁵⁷ Gd ⁺	"157" - ¹⁴¹ Pr ¹⁶ O ⁺ - ¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹⁵⁹ Tb ⁺	"159" - ¹⁴³ Nd ¹⁶ O ⁺ - ¹⁴² Nd ¹⁶ O ¹ H ⁺ - ¹⁴² Ce ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹⁶¹ Dy ⁺	"161" - ¹⁴⁵ Nd ¹⁶ O ⁺ - ¹⁴⁴ Nd ¹⁶ O ¹ H ⁺ - ¹⁴⁴ Sm ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹⁶⁵ Ho ⁺	"165" - ¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O ⁺ - ¹⁴⁸ Nd ¹⁶ O ¹ H ⁺ - ¹⁴⁸ Sm ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹⁶⁶ Er ⁺	"166" - ¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O ⁺ - ¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O ⁺ - ¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹⁶⁹ Tm ⁺	"169" - ¹⁵³ Eu ¹⁶ O ⁺ - ¹⁵² Sm ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹⁷³ Yb ⁺	"173" - ¹⁵⁷ Gd ¹⁶ O ⁺ - ¹⁵⁶ Gd ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹⁷⁵ Lu ⁺	"175" - ¹⁵⁹ Tb ¹⁶ O ⁺ - ¹⁵⁸ Gd ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹⁷⁹ Hf ⁺	"179" - ¹⁶³ Dy ¹⁶ O ⁺ - ¹⁶² Dy ¹⁶ O ¹ H ⁺

9.2.3. Interferências não espectroscópicas

Por possuírem matrizes muito complexas a análise de materiais geológicos normalmente apresenta problemas porque a técnica ICP-MS é susceptível a interferências não espectroscópicas. Acredita-se que esses efeitos de interferências são devidos principalmente ao comportamento físico e químico dos elementos da matriz (e analitos) em vários locais: no sistema de introdução de amostras, no plasma, na região de interface e nas lentes. Isto inclui efeitos de transporte, equilíbrio de ionização e amostragem de íons. As conseqüências dessas interferências não espectroscópicas incluem diferenças na amplitude do sinal para uma dada concentração do analito na presença e ausência da matriz, e mudança da amplitude do sinal com o tempo (*drift*). A falha em compensar esses efeitos resulta em degradação

na precisão e exatidão analíticas. A correção por interpolação linear apresenta sucesso em controlar a precisão analítica na determinação de Y e ETR em rochas, mas não é capaz de compensar o erro determinado (*bias*) nos resultados analíticos.

É consenso nos trabalhos publicados sobre interferências não espectroscópicas que a padronização interna é mais efetiva quando os analitos e os padrões internos são próximos em termos de massas e primeiro potencial de ionização.

No caso da análise de ETR o critério de seleção por massas torna-se um problema se todos os ETR são analisados porque os mesmos abrangem uma faixa larga de massas (139-176 uma). Para solucionar este problema pode ser aplicado um esquema de padronização interna multi-elementar baseado na observação de que a recuperação do analito (obtida por calibração externa) é relacionada linearmente com a massa do analito (Doherty, 1989).

Os critérios utilizados para a escolha do elemento a ser utilizado como padrão interno são: massa, potencial de ionização e baixa abundância natural na amostra, além de ausência de interferências espectrais e efeito memória não significativo. O elemento utilizado como padrão interno também não pode ser uma fonte de interferências espectrais ou moleculares para os outros analitos a determinar. Baseado nestas considerações In e Pt foram selecionados como elementos apropriados para a padronização interna e as medições foram feitas nos isótopos ^{115}In e ^{195}Pt .

Doherty (1989) examinou a dependência do erro determinado, presente nos resultados analíticos, com a massa. Observou que a recuperação dos analitos era uma função linear de suas respectivas massas, confirmando que nenhum padrão interno sozinho poderia corrigir efetivamente os dados de ETR. O erro determinado de resultados analíticos pode ser compensado utilizando uma função linear obtida pela recuperação dos elementos utilizados como padrão interno em cada amostra.

Como teste, foi utilizada a seqüência apresentada a seguir:

- 1) Doparam-se as amostras e os padrões com $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ de In e Pt;
- 2) Obtiveram-se os dados para ETR utilizando o procedimento de calibração externa seguido por correção de drift e branco;
- 3) Para cada amostra, foram calculadas as recuperações de In e Pt utilizando a equação: $R_{ij} = C_{ij}/C_i$

onde: C_{ij} = concentração do analito i na amostra j

C_i = concentração do padrão interno adicionado;

- 4) para cada amostra foi definida uma função linear relacionando a recuperação do analito e a massa: $R_{ij} = m_j \times M_i + b_j$

onde: M_i é a massa do analito,

m_j é a inclinação da reta na equação linear $b + mM$,

b_j é o intercepto da linha de recuperação In-Pt na amostra j;

- 5) os fatores de recuperação são calculados e utilizados para obter as concentrações corrigidas.

A Figura 7 apresenta as funções lineares para a recuperação dos elementos In e Pt nos materiais de referência utilizados neste teste. A análise do gráfico da Figura 7 confirma a existência de pequenas diferenças de recuperação dependendo das massas e da matriz da amostra.

Os resultados obtidos após a aplicação do procedimento de padronização interna são apresentados na Tabela 22 juntamente com os resultados obtidos sem as correções.

Os resultados obtidos através do procedimento de padronização interna apresentaram variações não significativas nos valores para os ETRs conforme pode-se verificar na Tabela 22. Aparentemente, apenas o procedimento de correção do drift instrumental (item 9.1) é suficiente para a obtenção de resultados com boa precisão e exatidão.

Figura 7 Funções lineares para a determinação dos fatores de recuperação nos materiais de referência internacionais geológicos em estudo.

Tabela 22: Comparação entre os resultados obtidos com o procedimento de padronização interna (PI In-Pt), calibração externa (CE) e valores recomendados para os materiais de referência internacionais geológicos JR-1, SDC-1, GSP-2, JG-3 e SY-4 (valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$).

	JR-1			SDC-1			GSP-2			JG-3			SY-4		
	PI (In-Pt)	CE	(recomendado)	PI (In-Pt)	CE	(recomendado)	PI (In-Pt)	CE	(recomendado)	PI (In-Pt)	CE	(recomendado)	PI (In-Pt)	CE	(recomendado)
Sc 45	6,70	6,83	5,07 ± 0,54	16,0	18,0	17 ± 2	6,10	6,30	6,3 ± 0,7	8,11	8,65	8,76 ± 0,55	0,94	0,98	1,1 ± 0,1
Y 89	40,4	39,0	45,1 ± 5,2	34,0	34,0	40 ± 6	26,0	25,0	28 ± 2	15,1	14,8	17,3 ± 1,5	125	124	119 ± 2
Zr 90	85,3	68,2	99,9 ± 6,3	133	121	290 ± 30	299	283		40,3	24,9	144,0 ± 12,0	375	361	517 ± 16
Nb 93	14,4	13,8	15,2 ± 1,7	17,0	17,0	18 ± 3	24,0	24,0	27 ± 2	5,70	5,49	5,88 ± 0,85	13,0	13,0	13 ± 1
Ba 135	46,6	45,6	50,3 ± 10,2	605	604	630 ± 60	1259	1233	1340 ± 44	417	407	466 ± 44	331	323	340 ± 5
La 139	20,7	20,2	19,7 ± 1,77	43,0	43,0	42 ± 3	207	203	180 ± 12	20,1	19,7	20,6 ± 2,2	62,0	60,0	58 ± 1
Ce 140	46,4	45,3	47,2 ± 4,3	85,0	85,0	93 ± 7	452	443	410 ± 30	38,8	38,0	40,3 ± 4,8	131	127	122 ± 2
Pr 141	6,02	5,87	5,58 ± 0,69	10,8	10,9	9,8 ± 1,1	58,0	58,0	51 ± 5	4,40	4,30	4,7 ± 1,24	16,0	15,0	15 ± 0,3
Nd 143	22,8	22,2	23,3 ± 2,8	40,0	40,0	40 ± 4	212	210	200 ± 12	15,4	15,0	17,2 ± 1,8	59,0	58,0	57 ± 1
Sm 147	5,71	5,60	6,03 ± 0,81	8,00	8,00	8,2 ± 0,5	26,0	26,0	27 ± 1	3,11	3,03	3,39 ± 0,44	13,0	12,8	12,7 ± 0,4
Eu 151	0,30	0,30	0,3 ± 0,04	1,68	1,68	1,71 ± 0,12	2,40	2,40	2,3 ± 0,1	0,80	0,80	0,9 ± 0,077	2,00	2,00	2 ± 0
Gd 158	4,76	4,64	5,06 ± 1,05	6,70	6,70	7,2 ± 0,4	19,0	18,9	12 ± 2	1,89	1,79	2,92 ± 0,28	14,6	14,3	14,0 ± 0,5
Tb 159	0,94	0,93	1,01 ± 0,2	1,03	1,03	1,18 ± 0,14	1,21	1,20		0,38	0,37	0,46 ± 0,05	2,70	2,70	2,6 ± 0,1
Dy 161	5,72	5,64	5,69 ± 1,06	5,90	5,90	6,7 ± 0,9	6,80	6,80	6,1 ±	2,14	2,09	2,59 ± 0,53	18,0	17,7	18,2 ± 0,6
Ho 165	1,34	1,33	1,11 ± 0,24	1,30	1,30	1,5 ± 0,3	1,00	0,90	1 ± 0,1	0,49	0,48	0,38 ± 0,16	4,60	4,60	4,3 ± 0,1
Er 166	3,95	3,91	3,61 ± 0,91	3,60	3,60	4,1 ± 0,7	2,80	2,80	2,2 ±	1,39	1,35	1,52 ± 0,36	14,2	13,9	14,2 ± 0,5
Tm 169	0,63	0,63	0,67 ± 0,07	0,52	0,52	0,65 ± 0,1	0,26	0,26	0,29 ± 0,02	0,22	0,21	0,24 ± 0,048	2,20	2,20	2,3 ± 0,1
Yb 173	4,47	4,43	4,55 ± 0,46	3,00	3,00	4 ± 0,7	1,20	1,10	1,6 ± 0,2	1,36	1,33	1,77 ± 0,35	14,7	14,5	14,8 ± 0,4
Lu 175	0,70	0,69	0,71 ± 0,08	0,51	0,51	0,53 ± 0,11	0,21	0,21	0,23 ± 0,03	0,22	0,22	0,26 ± 0,049	2,10	2,00	2,1 ± 0,1
Hf 179	4,45	4,42	4,67 ±	3,80	3,80	8,3 ± 0,2	7,60	7,60	14 ± 1	1,15	1,12	4,29 ±	7,10	7,00	10,6 ± 0,4
Pb 208	18,6	19,1	19,3 ± 3,8	23,0	24,0	25 ± 2	44,0	46,0	42 ± 3	10,3	10,3	11,7 ± 1,4	11,0	10,0	10 ± 1
U 238	8,18	8,28	8,88 ± 1,32	2,93	2,90	3,14 ± 0,2	2,30	2,30	2,4 ± 0,19	1,94	1,89	2,21 ± 0,41	0,90	0,90	0,8 ± 0,1

10. Resultados e Discussão

10.1. Rochas básicas

Na Tabela 23 e na Figura 8 são apresentadas as correlações entre os resultados *obtidos* para os 23 elementos analisados em 13 materiais de referência, analisados como amostras problemas, e seus valores *certificados* ou *recomendados*. Esses resultados estão muito próximos da curva ideal (inclinação 1:1, Figura 8), verificando-se ainda que a dispersão, para mais ou para menos do valor recomendado ou certificado, é aleatória em quase todos os casos, não se observando, portanto, nenhum *bias* instrumental. A avaliação dos resultados obtidos é feita, adicionalmente, com o cálculo de uma linha de regressão, na qual os coeficientes de correlação mostram, em geral, pelo menos dois nove (Figura 8). As exceções, com r^2 menor que 0,99, são os elementos Pr ($r^2 = 0,9898$), Tb (0,9817), Ho (0,9668), Er (0,9423), Tm (0,9474), Yb (0,9854), Lu (0,9803) e Hf (0,9888). Estes desvios dos valores recomendados podem ser devidos, em parte, a existência de interferências de óxidos e hidróxidos de ETR gerados no próprio plasma, ainda não corrigidas nesta primeira etapa de desenvolvimento da rotina, mas amplamente discutidas na literatura. Nessa categoria estão o Ho (interferência de $^{149}\text{SmO}^+$ e $^{146}\text{NdOH}^+$), Tb ($^{143}\text{NdO}^+$, $^{142}\text{CeOH}^+$ e $^{142}\text{NdOH}^+$), Er ($^{150}\text{NdO}^+$, $^{150}\text{SmO}^+$ e $^{149}\text{SmOH}^+$) e Hf ($^{162}\text{DyO}^+$, $^{162}\text{ErO}^+$ e $^{161}\text{DyOH}^+$) (ver, por ex., Longerich et al., 1987; Aries et al., 2000). Por outra parte, deve ser ressaltado que vários dos teores “certificados” citados na literatura podem ainda conter erros elevados ou apresentar alta dispersão, em função dos poucos resultados confiáveis registrados até o momento. As discrepâncias entre os valores dos CRM (*certified reference materials*) citados na literatura, e os obtidos em testes de qualidade e/ou com instrumentos muito sensíveis como o ICP-MS, mostram a necessidade de se voltar a analisar vários desses materiais ou, pelo menos, os elementos que neles se encontram em teores muito baixos.

Tabela 23: Conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas básicas (Valores sublinhados são informativos. a e b referem-se a duplicatas).

	Rocha	Origem	Rb85	Nb93	Cs133	La139	Ce140	Pr141	Nd146	Sm147
MAG-1	Sed. marinho	USGS**	149	12	8.6	43	88	9.3	38	7.5
MAG-1	Sed. marinho	USGS*	150±6	12	8.6±0.7	43±4	88±9	-	38±5	7.5±0.6
MAG-1 (a)			148	15,4	8,31	41,6	88,0	10,3	37,6	7,39
SDC-1	Mica-Xisto	USGS**	127	18	4	42	93	9.8	40	8.2
SDC-1	Mica-Xisto	USGS*	127±7	21	4±0.2	42±3	93±7	-	40±4	8.2±0.5
SDC-1 (a)			126	19,8	4,18	44,4	96,1	11,6	43,2	8,65
BE-N	Basalto	GIT-IWG**	47	105	0.8	82	152	17.5	67	12.2
BE-N	Basalto	GIT-IWG*	47±2	105±8	0.8±0.1	82±1.5	152±4	17.5±0.6	67±1.5	12.2±0.3
BE-N (a)			48,4	108	0,75	81,4	155	17,4	66,1	12,1
JB-1a	Basalto	GSJ**	41	27	1.2	38.1	66.1	7.3	25.5	5.07
JB-1a	Basalto	GSJ***	-	-	-	38.1±1.9	66.1±5.3	7.3±0.8	25.5±2.1	5.1±0.4
JB-1a (a)			40,1	27,3	1,27	37,6	68,0	7,26	26,6	5,21
JB-2	Basalto	GSJ**	6.2	0.8	0.9	2.37	6.77	0.96	6.7	2,25
JB-2	Basalto	GSJ***	-	-	-	2.4±0.2	6.7±1.0	0.96±0.28	6.7±0.7	2.3±0.2
JB-2 (a)			6,74	0,51	0,84	2,48	6,69	1,07	6,46	2,36
JB-2 (b)			6,78	0,48	0,82	2,41	6,28	1,04	6,46	2,32
OU-6	Ardósia	GeoPT-9*	120,2±0,90	14,79±0,79	8,02±0,13	33,00±0,51	74,42±1,11	7,80±0,13	29,01±0,52	5,92±0,08
OU-6 (a)			122	15,8	8,47	37,1	86,5	8,96	33,1	6,66
OU-6 (b)			131	15,7	8,38	35,7	85,7	8,93	32,8	6,59
BR	Basalto	GIT-IWG**	47	98	0.8	82	151	17	65	12.2
BR (a)			46,5	110	0,85	84,9	158	17,9	68,0	12,6
AGV-2	Andesito	USGS*	68,6±2,3	15±1	1,16±0,08	38±1	68±3	8,3±0,6	30±2	5,7±0,3
AGV-2 (a)			69,2	14,4	1,22	40,1	74,3	8,54	31,9	5,78
AGV-2 (b)			72,2	14,2	1,20	38,8	74,0	8,55	32,0	5,82
DNC-1	Dolerito	USGS*	<u>4,5</u>	3	<u>0,34</u>	3,6±0,30	10,6	1,3	5,2±0,56	1,38
DNC-1 (a)			3,59	1,41	0,24	3,76	7,81	0,93	4,78	1,39
DNC-1 (b)			3,96	1,54	0,26	3,90	8,15	1,01	5,03	1,49

Tabela 23 (cont.): Conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas básicas (Valores sublinhados são informativos. a e b referem-se a duplicatas).

Padrão	Eu151	Tb159	Gd160	Dy162	Ho165	Er166	Tm169	Yb174	Lu175	Hf178	Ta181	Ti205
MAG-1	1.55	0.96	5.8	5.2	1.02	3	0.43	2.6	0.40	3.7	1.1	(0.59)
MAG-1	1.6±0.14	0.96±0.09	5.8±0.7	5.2±0.3	1.0±0.1	3	0.43	2.6±0.3	0.4±0.04	3.7±0.5	1.1	-
MAG-1 (a)	1,41	0,93	5,99	4,98	1,00	3,08	0,40	2,48	0,38	3,56	1,14	0,829
SDC-1	1.71	1.18	7.2	6.7	1.5	4.1	0.65	4	0.53	8.3	1.21	0.7
SDC-1	1.7	1.2	7±0.4	6.7	1.5	4.1	0.65	4	-	8.3±0.2	1.2	0.7
SDC-1 (a)	1,72	1,14	7,28	6,53	1,39	4,40	0,59	3,75	0,55	4,55	1,35	0,738
BE-N	3.6	1.3	9.7	6.4	1.1	2.5	0.34	1.8	0.24	5.6	5.7	0.04
BE-N	3.6±0.18	1.3±0.1	9.7±0.6	6.4±0.2	1.1±0.13	2.5±0.1	0.34±0.04	1.8±0.2	0.24±0.03	5.6±0.16	5.7±0.4	0.04
BE-N (a)	3,57	1,33	9,75	6,40	1,07	2,98	0,31	1,71	0,25	5,42	5,44	0,035
JB-1a	1.47	0.69	4.54	4.19	0.64	2.18	0.31	2.1	0.32	3.48	2	0.11
JB-1a	1.5±0.1	0.69±0.08	4.5±0.4	4.2±0.4	0.64±0.09	2.2±0.6	0.31±0.06	2.1±0.2	0.32±0.05	3.4±0.3	-	-
JB-1a (a)	1,51	0,74	4,65	4,04	0,84	2,57	0,33	2,05	0,32	3,62	1,77	0,105
JB-2	0.86	0.62	3.28	3.66	0.81	2.63	0.45	2.51	0.39	1.42	0.2	-
JB-2	0.86±0.06	0.62±0.09	3.3±0.3	3.7±0.6	0.81±0.11	2.6±0.3	0.45±0.07	2.5±0.2	0.39±0.03	1.4±0.2	-	-
JB-2 (a)	0,83	0,56	2,91	3,52	0,88	2,78	0,39	2,43	0,38	1,55	0,05	0,042
JB-2 (b)	0,83	0,56	2,92	3,55	0,88	2,78	0,39	2,44	0,40	1,45	0,05	0,039
OU-6	1,36±0,02	0,85±0,01	5,27±0,07	4,99±0,07	1,01±0,02	2,98±0,03	0,44±0,01	3,00±0,02	0,45±0,01	4,70±0,09	1,06±0,02	0,53±0,02
OU-6 (a)	1,49	0,93	5,75	5,31	1,14	3,66	0,50	3,25	0,51	4,88	1,08	0,643
OU-6 (b)	1,47	0,91	5,60	5,19	1,11	3,55	0,49	3,14	0,49	4,78	1,05	0,624
BR	3,7	1,25	9,5	6,4	1,1	2,5	0,3	1,8	0,3	5,6	6,2	0,05
BR (a)	3,78	1,40	10,33	6,79	1,13	3,13	0,33	1,82	0,26	5,68	5,72	0,059
AGV-2	1,54±0,10	0,64±0,04	4,96±0,26	3,6±0,2	0,71±0,08	1,79±0,11	0,26±0,02	1,6±0,2	0,25±0,01	5,08±0,20	0,89±0,08	0,27
AGV-2 (a)	1,69	0,70	4,75	3,62	0,71	2,20	0,28	1,65	0,26	5,42	0,89	0,308
AGV-2 (b)	1,69	0,70	4,79	3,60	0,71	2,17	0,27	1,64	0,27	5,37	0,89	0,315
DNC-1	0,59±0,03	0,41	2	3	0,62	2	<u>0,33</u>	2,01	0,32	1,01	0,098	<u>0,026</u>
DNC-1 (a)	0,56	0,36	1,80	2,38	0,61	2,00	0,29	1,81	0,29	1,03	0,099	0,026
DNC-1 (b)	0,59	0,38	1,90	2,48	0,64	2,08	0,30	1,89	0,30	1,06	0,104	0,027

Tabela 23 (cont.): Conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas básicas (Valores sublinhados são informativos. a e b referem-se a duplicatas)

Padrão	Rocha	Origem	Rb85	Nb93	Cs133	La139	Ce140	Pr141	Nd146	Sm147
W-2	Diabásio	USGS*	21±1,1	7,9	<u>0,99</u>	10±0,59	23±1,5	<u>5,9</u>	13±1	3,3±0,13
W-2 (a)			19,3	6,57	0,85	9,91	21,2	2,68	12,0	3,08
BHVO-2	Basalto	USGS*	9,8±1,0	18±2	(0,18)	15±1	38±2	<u>5,7</u>	25±1,8	6,2±0,4
BHVO-2 (a)			10,0	18,4	0,15	15,5	38,0	5,43	24,8	6,26
BCR-2	Basalto	USGS*	48±2	<u>14</u>	1,1±0,1	25±1	53±2	6,8±0,3	28±2	6,7±0,3
BCR-2 (a)			49,0	12,1	1,15	25,0	52,5	6,81	29,0	6,61
BCR-2 (b)			49,9	12,3	1,17	25,1	52,8	6,97	29,2	6,81
BIR-1	Basalto	USGS*	<u>0,25</u>	0,60	0,005	0,63±0,07	2±0,4	<u>0,38</u>	2,5±0,7	1,1
BIR-1 (a)			0,19	0,54	0,057	0,73	1,77	0,24	2,42	1,14
branco (a)			0,00	0,02	0,05	0,13	-0,18	-0,15	0,00	0,00
branco (b)			0,00	0,01	0,05	0,12	-0,18	-0,15	0,00	0,00

Referências

- 1) USGS**, ANRT**, GIT/IWG**, GSJ** (Govindaraju, 1994)
- 2) ANRT*, GIT/IWG* (Govindaraju, 1995)
- 3) USGS* (USGS, 1995)
- 4) GSJ*** (Imai et al, 1995, 1999)
- 5) GeoPT-9* (Potts et al., 2001)

Tabela 23 (cont.): Conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas básicas (Valores sublinhados são informativos. a e b referem-se a duplicatas).

Padrão	Eu151	Tb159	Gd160	Dy162	Ho165	Er166	Tm169	Yb174	Lu175	Hf178	Ta181	Ti205
W-2	1±0,06	<u>0,63</u>	<u>3,6</u>	3,6±0,8	<u>0,76</u>	2,5	0,38	2,1±0,2	<u>0,33</u>	2,6±0,18	0,5	(0,2)
W-2 (a)	0,98	0,56	3,20	3,25	0,74	2,27	0,30	1,83	0,29	2,15	0,44	0,097
BHVO-2	<u>2,06</u>	<u>0,9</u>	6,3±0,2	<u>5,2</u>	1,04±0,04	<u>2,4</u>	<u>0,33</u>	2,0±0,2	0,28±0,01	4,1±0,3	<u>1,23</u>	<u>n.d.</u>
BHVO-2 (a)	1,98	0,94	5,95	5,01	1,01	2,84	0,34	1,95	0,29	4,46	1,18	0,026
BCR-2	2,0±0,1	1,07±0,04	6,8±0,3	n.d.	1,33±0,06	n.d.	0,54	3,5±0,2	0,51±0,02	4,8±0,2	n.d.	n.d.
BCR-2 (a)	1,97	1,04	6,40	5,94	1,31	4,00	0,53	3,23	0,52	4,76	0,79	0,279
BCR-2 (b)	1,97	1,06	6,46	6,03	1,34	4,09	0,54	3,25	0,52	4,93	0,79	0,287
BIR-1	0,55±0,05	<u>0,36</u>	2±0,4	4±1 (2.5)	<u>0,57</u>	<u>1,7</u>	<u>0,26</u>	1,7±0,1	<u>0,26</u>	0,6±0,08	0,04	0,01
BIR-1 (a)	0,50	0,35	1,66	2,27	0,59	1,87	0,26	1,61	0,25	0,67	0,05	0,006
branco (a)	0,01	0,02	0,00	-0,01	0,00	-0,02	0,00	0,00	-0,01	0,07	0,01	0,005
branco (b)	0,01	0,02	0,00	-0,01	0,00	-0,02	0,00	0,00	-0,01	0,07	0,01	0,005

Tabela 23 (cont.): Conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas básicas (Valores sublinhados são informativos. a e b referem-se a duplicatas).

Padrão	Pb208	Th232	U238	Padrão	Pb208	Th232	U238
MAG-1	24	11.9	2.7	W-2	(9,3)	2,4±0,1	0,53
MAG-1	24±3	12±1	2.7±0.3	W-2 (a)	7,88	2,05	0,43
MAG-1 (a)	27,2	12,0	2,68				
SDC-1	25	12.1	3.14	BHVO-2	<u>2,6</u>	1,2±0,3	<u>0,42</u>
SDC-1	25±2	12±0.9	3.1±0.2	BHVO-2 (a)	1,81	1,26	0,42
SDC-1 (a)	26,6	12,2	2,95				
BE-N	4	10.4	2.4	BCR-2	11±2	6,2±0,7	1,69±0,19
BE-N	4±2	10.4±0.65	2.4±0.18	BCR-2 (a)	11,5	5,95	1,58
BE-N (a)	3,76	10,3	2,24	BCR-2 (b)	10,2	6,08	1,62
JB-1a	7.2	8.8	1.6	BIR-1	3	0,03	0,01
JB-1a	-	-	-	BIR-1 (a)	3,17	0,06	0,03
JB-1a (a)	6,59	9,38	1,61				
JB-2	5.4	0.33	0.16	branco (a)	0,00	0,03	0,02
JB-2	-	-	-	branco (b)	0,00	0,03	0,02
JB-2 (a)	5,21	0,29	0,17				
JB-2 (b)	4,96	0,29	0,16				
OU-6	28,22±0,50	11,51±0,17	1,96±0,02				
OU-6 (a)	32,5	12,4	2,09				
OU-6 (b)	31,6	11,9	2,03				
BR	5	11	2,5				
BR (a)	4,59	10,8	2,48				
AGV-2	13±1	6,1±0,6	1,88±0,16				
AGV-2 (a)	13,7	6,50	1,90				
AGV-2 (b)	13,4	6,62	1,85				
DNC-1	6,3	<u>0,2</u>	<u>0,1</u>				
DNC-1 (a)	5,76	0,27	0,07				
DNC-1 (b)	6,42	0,28	0,07				

Figura 8: Dados de correlação entre os valores obtidos e recomendados (em ppm), determinados no quarto teste das rochas básicas – rotina “reebásicas” - para diversos materiais de referência. A linha 1:1 representa correlação perfeita; a reta de regressão válida para os pontos analíticos, bem como o coeficiente de correlação (r^2), é indicado em cada gráfico. O segmento de erro (valor recomendado) representa 1σ (quando indicado nos certificados de análise). O ponto na origem (quando representado) refere-se ao resultado do branco.

Figura 8 (cont.): Dados de correlação entre os valores obtidos e recomendados (em ppm), determinados no quarto teste das rochas básicas – rotina “reebásicas” - para diversos materiais de referência. A linha 1:1 representa correlação perfeita; a reta de regressão válida para os pontos analíticos, bem como o coeficiente de correlação (r^2), é indicado em cada gráfico. O segmento de erro (valor recomendado) representa 1σ (quando indicado nos certificados de análise). O ponto na origem (quando representado) refere-se ao resultado do branco.

Figura 8 (cont.): Dados de correlação entre os valores obtidos e recomendados (em ppm), determinados no quarto teste das rochas básicas – rotina “reebásicas” - para diversos materiais de referência. A linha 1:1 representa correlação perfeita; a reta de regressão válida para os pontos analíticos, bem como o coeficiente de correlação (r^2), é indicado em cada gráfico. O segmento de erro (valor recomendado) representa 1σ (quando indicado nos certificados de análise). O ponto na origem (quando representado) refere-se ao resultado do branco.

10.2. Rochas ácidas

10.2.1. Ataque ácido em forno de microondas

Na primeira etapa de teste foram analisados diversos materiais de referência representativos de rochas ácidas e algumas intermediárias, entre eles granitos, granodioritos, riolitos e andesitos. Como referência alternativa, foram também analisados como amostras-problema um dolerito e um mica-xisto.

Os resultados obtidos, assim como os valores esperados para os materiais certificados e recomendados, são apresentados na Tabela 24. As curvas de calibração, obtidas com os materiais de referência GS-N e GH (granitos) do GIT, o diorito gneiss SY-4 do Canmet e o riólito JR-1 do GSJ, utilizadas para a tarefa analítica apresentaram no mínimo 3 noves nos coeficientes de correlação.

Os dados apresentados na Tabela 24 mostram que os valores estão próximos dos esperados, ou dentro dos erros estatísticos para os materiais de referência analisados.

Uma avaliação geral dos primeiros dados obtidos indica que os resultados são muito favoráveis, necessitando ainda alguns refinamentos na rotina, tais como testar outros picos (massas) para Sm, Gd, Eu, Hf, W e Zr. Numa segunda etapa, foram realizadas as linearizações dos detectores de pulso e analógico para os elementos Cr, Sc, e Nb (linearização já realizada na rotina “reebásicas” para os elementos La, Ce, Pr, Ba e U).

Na segunda rodada de testes foram efetuadas medições em outras massas atômicas, com a finalidade de se testar as possíveis interferências espectrais de outros isótopos. Foram escolhidas as seguintes linhas adicionais: ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{178}Hf , ^{182}W e ^{183}W . Os padrões para levantamento das curvas de calibração continuaram os mesmos, bem como os para controle de *drift*.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 25 e na Figura 9, verificando-se outra vez uma boa correlação e a falta de *bias* na dispersão dos pontos para a maioria dos elementos. Entretanto, algumas inconsistências observadas devem ser discutidas com maior detalhe. As curvas do Y, Zr e Nb apresentam o ponto

correspondente ao padrão AC-E (granito) abaixo do esperado, claramente uma indicação de dissolução incompleta durante a preparação, provavelmente das partículas de zircão presentes na amostra. Na curva do Zr, o mesmo efeito de dissolução incompleta é observado para os padrões SDC-1 (mica xisto) e JG-3 (granito). O valor obtido de Mo dos padrões DNC-1 (dolerito) é menor que o esperado, provavelmente indicando dissolução incompleta de alguma fase mineral (óxido ou sulfeto?), enquanto que o valor obtido para o padrão SDC-1, muito elevado em relação ao esperado, deve-se a um efeito memória (lavagem insuficiente do sistema de amostragem, após passagem da amostra anterior, com mais de $400 \mu\text{g g}^{-1}$ de Mo). A dispersão dos pontos obtidos para o Eu deve-se, pelo menos em parte, a possibilidade de interferência do $^{135}\text{BaO}^+$ e $^{134}\text{BaOH}^+$ com a linha 151 do Eu, e interferências similares para a linha ^{153}Eu (Aries et al., 2000), lembrando-se que estas interferências, ausentes nos resultados das rochas básicas, adquirem importância nas rochas ácidas, muito mais ricas nos elementos Ba, Ce e outros ainda não corrigidos nesta etapa do trabalho. O caso do Pb é mais problemático, já que o elemento apresenta variações isotópicas consideráveis; a estratégia recomendada, neste caso, deve ser a de somar as contribuições individuais de todos os isótopos do Pb. Em alguns casos, as curvas mostram correlações abaixo das esperadas, um efeito provavelmente mais estatístico que real, devido em parte à pouca dispersão dos teores encontrados nos padrões de rochas (e.g., W, Lu, Er, Tm, Hf; ver Figura 9).

Esses dois conjuntos de resultados iniciais evidenciaram, através dos baixos valores para os elementos Zr e Hf, a deficiência de ataque para os minerais refratários como zircão em alguns materiais geológicos. Como é conhecido na literatura que este mineral contém ETR (principalmente ETRP), apesar de não ser notada a deficiência de ataque para esses elementos (objetivo deste trabalho), testaram-se os procedimentos alternativos apresentados na Tabela 26 em busca de maior eficiência na abertura de amostras. Foram utilizados os granitos GS-N e AC-E e o diorito gneiss SY-4 para os testes em questão, pois estes apresentaram problemas de dissolução.

Apesar dos resultados iniciais satisfatórios para os elementos Cr, Co, Ni, Sn e Cs os mesmos foram separados em uma outra rotina de análise visando à redução do tempo total de análise por amostra. Devido à falta de dados de qualidade para os elementos W e Mo nos materiais de referência, os mesmos foram retirados da rotina.

Tabela 24: Primeiro conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas ácidas.

Padrão	Rocha	procedência		Sc 45	Cr 52	Co 59	Ni 60	Y 89	Nb 93	Mo 98	Sn 120
GA	Granito	GIT/IWG*	certificado	7±1,4	12±3	5±0,7	7±3	21±2	12±1,6	0,5±0,1	2,7±0,3
GA			obtido	7,21	11,3	4,97	4,25	19,7	11,0	0,62	2,54
AC-E	Granito	GIT/IWG*	certificado	0,11±0,05	3,4±1,2	0,2±0,1	1,5±0,5	184±5	110±5	2,5±0,9	13±4
AC-E			obtido	0,43	1,54	0,18	0,11	184	101	2,44	15,5
RGM-1	Riolito	USGS*	recomendado	4,4±0,3	3,7±2	2±0,2	4,4±2	25±4	8,9±0,6	2,3±0,5	4,1±0,4
RGM-1 (a)			obtido	4,65	4,15	2,09	1,75	22,95	8,19	2,67	3,69
RGM-1 (b)			obtido	4,46	4,58	2,04	1,88	21,73	8,05	2,61	3,77
JA-1	Andesito	GSJ***	recomendado	28,5±2,7	7,83±3,57	12,3±2,7	3,49±1,7	30,6±3	1,85±0,7	1,59±0,5	1,16±0,45
JA-1			obtido	28,1	5,89	11,1	3,63	28,5	1,55	1,48	0,60
JG-3	Granito	GSJ***	recomendado	8,76±0,55	22,4±3,5	11±1,2	14,3±2,2	17,3±1,5	5,88±0,85	0,45±0,085	1,4±0,28
JG-3			obtido	8,48	28,9	11,2	14,1	15,6	5,58	0,44	0,80
DNC-1	Dolerito	USGS*	recomendado	31±1,4	285±32	55±4	247±18	18±3	3±0,7	0,7	---
DNC-1 (a)			obtido	31,1	401	58,2	253	17,4	1,78	0,20	1,02
DNC-1 (b)			obtido	29,5	374	53,7	236	16,3	1,72	0,17	1,03
GSP-2	Granodiorito	USGS*	recomendado	6,3±0,7	20±6	7,3±0,8	17±2	28±2	27±2	(2,1±0,6)	---
GSP-2			obtido	6,25	28,4	7,52	16,0	25,5	24,2	2,50	5,95
AGV-2	Andesito	USGS*	recomendado	13±1	17±2	16±1	19±3	20±1	15±1	---	2,3±0,4
AGV-2			obtido	12,2	20,9	15,1	17,7	19,0	11,8	2,03	1,59
SDC-1	mica-schisto	USGS*	recomendado	17±2	64±7	17,9±1,2	38±8	40±6	18±3	0,25±0,14	2,98±0,18
SDC-1			obtido	13,9	75,0	15,0	28,2	32,6	14,6	0,13	2,53
AMH-1	Andesito	GeoPT-5*	recomendado	13,48±0,73	40,89±1,87	18,68±0,96	32,36±1,53	16,44±0,86	8,32±0,48	1,21±0,09	1,6±0,12
AMH-1			obtido	12,6	55,3	18,1	33,1	14,8	7,34	1,06	1,35
JR-1	Riolito	GSJ***	recomendado	5,2±0,5	2,3	0,65	0,66	45,4±5,4	15,5	3,2	2,7
JR-1			obtido	4,41	1,59	0,58	0,34	36,3	11,6	2,63	2,12

Referências: 1) ANRT*, GIT/IWG* (Govindaraju, 1995)

2) USGS* (USGS, 1995)

3) GSJ*** (Imai et al, 1995, 1999)

4) GeoPT-5* (Thompson et al., 2000)

Tabela 24(cont.): Primeiro conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas ácidas.

Padrão	Cs 133	Ba 135	La 139	Ce 140	Pr 141	Nd 142	Sm 147	Eu 151	Gd 157	Tb 159	Dy 164
GA	6±0,5	840±22	40±3	76±4	8,3±0,3	27±3	5±0,5	1,08±0,05	3,8±0,3	0,6±0,1	3,3±0,3
GA	6,18	862	40,5	76,0	8,32	28,7	5,60	1,36	4,80	0,64	3,18
AC-E	3±0,54	55±5	59±2	154±4,7	22,2±2,6	92±6	24,2±0,8	2±0,09	26±1,5	4,8±0,2	29±1,5
AC-E	2,74	56,0	62,2	162	22,6	93,4	25,8	1,98	26,1	4,87	28,6
RGM-1	9,6±0,6	810±50	24±1,1	47±4	4,7±0,5	19±1	4,3±0,3	0,66±0,08	3,7±0,4	0,66±0,06	4,08±0,12
RGM-1	9,79	855	23,9	47,2	5,46	19,6	4,55	0,94	3,96	0,61	3,38
RGM-1	9,52	824	22,7	45,6	5,19	18,6	4,34	0,90	3,80	0,59	3,23
JA-1	0,62±0,13	311±26	5,24±0,86	13,3±1,3	1,71±0,64	10,9±1,3	3,52±0,32	1,2±0,13	4,36±0,37	0,75±0,14	4,55±0,64
JA-1	0,50	306	4,39	13,9	2,23	10,6	3,57	1,17	3,82	0,70	4,19
JG-3	1,78±0,22	466±44	20,6±2,2	40,3±4,8	4,7±1,24	17,2±1,8	3,39±0,44	0,9±0,077	2,92±0,28	0,46±0,05	2,59±0,53
JG-3	1,80	475	21,7	43,6	4,87	17,4	3,68	1,01	3,39	0,47	2,43
DNC-1	0,34±0,14	114±16	3,8±0,4	10,6±2,4	1,3±0,06	4,9±0,2	1,38±0,15	0,59±0,03	2±0,4	0,41±0,03	2,7±0,4
DNC-1	0,09	104	3,07	8,94	1,23	4,98	1,55	0,60	1,86	0,36	2,31
DNC-1	0,08	97	2,88	8,48	1,17	4,78	1,47	0,57	1,77	0,34	2,19
GSP-2	1,2±0,1	1340±44	180±12	410±30	(51±5)	200±12	27±1	2,3±0,1	(12±2)	---	6,1
GSP-2	0,9	1389	186	432	54,8	197	26,2	2,64	19,3	1,79	5,89
AGV-2	1,16±0,08	1140±32	38±1	68±3	8,3±0,6	30±2	5,7±0,3	1,54±0,1	4,69±0,26	0,64±0,04	3,6±0,2
AGV-2	0,99	1091	38,3	66,8	8,07	29,6	6,05	1,85	5,04	0,65	3,08
SDC-1	4±0,2	630±60	42±3	93±7	9,8±1,1	40±4	8,2±0,5	1,71±0,12	7,2±0,4	1,18±0,14	6,7±0,9
SDC-1	3,57	586	40,0	83,8	10,1	37,9	7,94	1,68	7,19	1,05	5,53
AMH-1	0,24±0,02	322,3±10,8	15,87±0,84	33,03±1,56	4,21±0,27	17,69±0,92	3,68±0,24	1,16±0,09	3,34±0,22	0,51±0,05	2,84±0,19
AMH-1	0,11	319	15,8	34,3	4,29	16,7	3,78	1,20	3,46	0,50	2,45
JR-1	20,2	40	19,7±1,8	47,1±4,4	5,6±0,4	23,5±3,1	6,1±0,8	0,30±0,04	5,2±0,8	1,0±0,2	5,8±1,0
JR-1	16,8	38,9	17,2	41,2	5,27	20,1	5,02	0,25	4,93	0,85	5,02

Referências:1) ANRT*, GIT/IWG* (Govindaraju, 1995)

2) USGS* (USGS, 1995)

3) GSJ*** (Imai et al, 1995, 1999)

4) GeoPT-5* (Thompson et al., 2000)

Tabela 24(cont.): Primeiro conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas ácidas.

Padrão	Ho 165	Er 166	Tm 169	Yb 174	Lu 175	Hf 178	Ta 181	W 182	Pb 208	Th 232	U 238
GA	0,7±0,1	1,9±0,2	0,3±0,04	2±0,2	0,3±0,03	4±0,3	1,3±0,2	1,5±0,5	30±3	17±1,8	5±0,5
GA	0,69	1,81	0,29	1,88	0,30	3,23	1,38	2,29	28,7	16,3	4,70
AC-E	6,5±0,5	17,7±1,2	2,6±0,24	17,4±0,5	2,45±0,11	27,9±1,4	6,4±0,3	1,5±0,4	39±3	18,5±0,7	4,6±0,46
AC-E	6,46	17,4	2,88	17,1	2,61	27,0	6,94	1,75	36,8	19,0	4,55
RGM-1	0,95±0,22	2,6±0,3	0,37±0,04	2,6±0,3	0,41±0,03	6,2±0,3	0,95±0,1	1,5±0,18	24±3	15,1±1,3	5,8±0,5
RGM-1	0,79	2,12	0,36	2,39	0,40	5,78	1,03	1,29	25,3	14,7	5,55
RGM-1	0,75	2,02	0,35	2,31	0,38	5,69	1,02	0,45	23,2	14,2	5,51
JA-1	0,95±0,1	3,04±0,32	0,47±0,071	3,03±0,72	0,47±0,065	2,42±0,22	0,13±0,047	0,34	6,55±2,45	0,82±0,1	0,34±0,074
JA-1	1,01	2,62	0,43	2,68	0,43	2,26	0,17	-1,6	5,83	-0,075	0,45
JG-3	0,38±0,16	1,52±0,36	0,24±0,048	1,77±0,35	0,26±0,049	4,29±0,41	0,7±0,11	14,1±2,4	11,7±1,4	8,28±0,65	2,21±0,41
JG-3	0,55	1,41	0,23	1,50	0,24	1,51	0,67	44,6	11,1	8,58	2,45
DNC-1	0,62±0,14	2±0,2	0,33±0,05	2,01±0,1	0,32±0,04	1,01±0,07	0,098±0,013	0,19	6,3±1	0,2±0,09	0,1
DNC-1	0,60	1,57	0,26	1,69	0,27	0,87	0,15	-3,1	5,7	-0,6	0,17
DNC-1	0,57	1,48	0,25	1,62	0,26	0,85	0,15	-3,6	5,8	-0,6	0,17
GSP-2	1,0±0,1)	2,2	0,29±0,02	1,6±0,2	0,23±0,03	14±1	---	---	42±3	105±8	2,4±0,19
GSP-2	0,94	2,65	0,23	1,43	0,18	7,03	1,22	-8,29	46,87	108,39	2,50
AGV-2	0,71±0,08	1,79±0,11	0,26±0,02	1,6±0,2	0,25±0,01	5,08±0,2	0,89±0,08		13±1	6,1±0,6	1,88±0,16
AGV-2	0,65	1,62	0,23	1,47	0,23	4,51	0,86	-2,3	11,8	5,30	1,76
SDC-1	1,5±0,3	4,1±0,7	0,65±0,1	4±0,7	0,53±0,11	8,3±0,2	1,21±0,19	0,8±0,06	25±2	12,1±0,9	3,14±0,2
SDC-1	1,21	3,23	0,51	3,17	0,49	3,19	1,18	-2,09	20,5	10,6	2,51
AMH-1	0,57±0,05	1,52±0,11	0,21±0,02	1,37±0,1	0,21±0,02	3,7±0,24	0,64±0,05	---	9,85±0,56	2,64±0,18	0,89±0,07
AMH-1	0,54	1,27	0,19	1,21	0,18	3,11	0,59	-2,3	8,80	1,63	0,86
JR-1	1,1±0,1	3,8±0,4	0,67±0,07	4,5±0,5	0,71±0,08	4,7±0,3	1,9	1,9	19,1	26,5	9
JR-1	1,19	3,28	0,59	3,94	0,65	4,06	1,62	2,05	16,6	24,1	7,63

Referências:1) ANRT*, GIT/IWG* (Govindaraju, 1995)

2) USGS* (USGS, 1995)

3) GSJ*** (Imai et al, 1995, 1999)

4) GeoPT-5* (Thompson et al., 2000)

Tabela 25: Segundo conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas ácidas.

Padrão	Rocha	procedência		Sc 45	Cr 52	Co 59	Ni 60	Y 89	Zr 90	Nb 93	Mo 98
GA GA	Granito	GIT/IWG*	certificado obtido	7±1,4 7,52	12±3 8,97	5±0,7 4,96	7±3 4,08	21±2 18,7	150±12 112	12±1,6 10,5	0,5±0,1 0,70
AC-E AC-E	granito	GIT/IWG*	certificado obtido	0,11±0,05 0,66	3,4±1,2 1,89	0,2±0,1 0,08	1,5±0,5 -0,14	184±5 168	780±20 757	110±5 97,2	2,5±0,9 2,25
RGM-1 RGM-1	riolito	USGS*	recomendado obtido	4,4±0,3 5,41	3,7±2 4,46	2±0,2 2,26	4,4±2 1,78	25±4 24,4	219±20 255	8,9±0,6 8,53	2,3±0,5 2,89
JA-1 JA-1	andesito	GSJ***	recomendado obtido	28,5±2,7 28,2	7,83±3,57 4,96	12,3±2,7 10,7	3,49±1,7 2,99	30,6±3 26,1	88,3±7,8 72,1	1,85±0,7 1,45	1,59±0,5 1,49
JG-3 JG-3	granito	GSJ***	recomendado obtido	8,76±0,55 8,73	22,4±3,5 21,0	11±1,2 11,1	14,3±2,2 14,1	17,3±1,5 15,1	144±12 41,6	5,88±0,85 5,37	0,45±0,085 0,54
DNC-1 DNC-1	dolerito	USGS*	recomendado obtido	31±1,4 30,8	285±32 289	55±4 55,5	247±18 256	18±3 16,0	41±7 32,0	3±0,7 1,72	0,7 0,30
AGV-2 AGV-2	andesito	USGS*	recomendado obtido	13±1 14,4	17±2 17,7	16±1 17,2	19±3 20,2	20±1 20,1		15±1 12,3	--- 2,18
SDC-1 SDC-1	mica- xisto	USGS*	recomendado obtido	17±2 14,9	64±7 59,2	17,9±1 17,3	38 33,6	40 32,9	290±30 140	18 15,6	0,25 3,85
AMH-1 AMH-1	andesito	GeoPT-5*	recomendado obtido	13,48±0,73 13,2	40,89±1,87 39,8	18,68±0,96 18,4	32,36±1,53 34,3	16,44±0,86 14,3		8,32±0,48 7,03	1,21±0,09 1,13
branco				-0,05	1,14	-0,01	-0,03	-0,19	0,29	0,50	0,14

Referências: 1) ANRT*, GIT/IWG* (Govindaraju, 1995)

2) USGS* (USGS, 1995)

3) GSJ*** (Imai et al, 1995, 1999)

4) GeoPT-5* (Thompson et al., 2000)

Tabela 25(cont.): Segundo conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas ácidas.

Padrão	Sn 120	Cs 133	Ba 135	La 139	Ce 140	Pr 141	Nd 142	Sm 147	Eu 151	Sm 152	Eu 153
GA	2,7±0,3	6±0,5	840±22	40±3	76±4	8,3±0,3	27±3	5±0,5	1,08±0,05	5±0,5	1,08±0,05
GA	2,40	5,81	829	36,5	72,9	7,62	26,0	4,85	1,15	5,09	1,26
AC-E	13±4	3±0,54	55±5	59±2	154±4,7	22,2±2,6	92±6	24,2±0,8	2±0,09	24,2±0,8	2±0,09
AC-E	13,5	2,61	52,1	60,0	152	21,2	97,4	23,7	1,82	23,4	1,81
RGM-1	4,1±0,4	9,6±0,6	810±50	24±1,1	47±4	4,7±0,5	19±1	4,3±0,3	0,66±0,08	4,3±0,3	0,66±0,08
RGM-1	3,71	9,75	895	22,9	44,7	5,2	19,9	4,11	0,77	4,34	0,88
JA-1	1,16±0,45	0,62±0,13	311±26	5,24±0,86	13,3±1,3	1,71±0,64	10,9±1,3	3,52±0,32	1,2±0,13	3,52±0,32	1,2±0,13
JA-1	0,64	0,62	276	3,79	11,6	1,72	9,71	3,22	1,08	3,23	1,10
JG-3	1,4±0,28	1,78±0,22	466±44	20,6±2,2	40,3±4,8	4,7±1,24	17,2±1,8	3,39±0,44	0,9±0,077	3,39±0,44	0,9±0,077
JG-3	0,84	1,83	434	19,4	39,2	4,35	16,5	3,24	0,88	3,32	0,92
DNC-1	---	0,34±0,14	114±16	3,8±0,4	10,6±2,4	1,3±0,06	4,9±0,2	1,38±0,15	0,59±0,03	1,38±0,15	0,59±0,03
DNC-1	1,04	0,25	97,3	2,60	7,34	0,76	4,10	1,42	0,57	1,37	0,58
AGV-2	(2,3±0,4	(1,16±0,08	1140±32	38±1	68±3	8,3±0,6	30±2	5,7±0,3	1,54±0,1	5,7±0,3	1,54±0,1
AGV-2	1,65	1,13	1161	37,1	69,1	7,99	28,9	5,53	1,68	5,85	1,83
SDC-1	3,0±0,2	4,0±0,2	630±60	42±3	93±7	9,8	40±4	8,2±0,5	1,7	8,2±0,5	1,7
SDC-1	2,75	3,75	593	39,0	86,7	10,2	38,2	7,75	1,61	7,85	1,68
AMH-1	1,6±0,12	0,24±0,02	322,3±10,8	15,87±0,84	33,03±1,56	4,21±0,27	17,69±0,92	3,68±0,24	1,16±0,09	3,68±0,24	1,16±0,09
AMH-1	1,33	0,27	295	14,2	30,7	3,80	16,0	3,48	1,11	3,49	1,15
bco	0,20	0,06	2,55	-0,83	-0,04	-0,29	-0,60	0,09	0,01	0,03	0,01

Referências:1) ANRT*, GIT/IWG* (Govindaraju, 1995)

2) USGS* (USGS, 1995)

3) GSJ*** (Imai et al, 1995, 1999)

4) GeoPT-5* (Thompson et al., 2000)

Tabela 25(cont.): Segundo conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas ácidas.

Padrão	Gd 157	Gd 158	Tb 159	Dy 164	Ho 165	Er 166	Tm 169	Yb 174	Lu 175	Hf 178	Hf 180
GA	3,8±0,3	3,8±0,3	0,6±0,1	3,3±0,3	0,7±0,1	1,9±0,2	0,3±0,04	2±0,2	0,3±0,03	4±0,3	4±0,3
GA	3,99	3,98	0,57	3,07	0,57	1,73	0,28	1,83	0,28	3,15	3,16
AC-E	26±1,5	26±1,5	4,8±0,2	29±1,5	6,5±0,5	17,7±1,2	2,6±0,24	17,4±0,5	2,45±0,11	27,9±1,4	27,9±1,4
AC-E	23,9	23,9	4,45	28,5	5,87	17,6	2,69	17,0	2,40	26,8	26,7
RGM-1	3,7±0,4	3,7±0,4	0,66±0,06	4,08±0,12	0,95±0,22	2,6±0,3	0,37±0,04	2,6±0,3	0,41±0,03	6,2±0,3	6,2±0,3
RGM-1	3,38	3,44	0,57	3,48	0,70	2,19	0,37	2,46	0,38	5,92	5,94
JA-1	4,36±0,37	4,36±0,37	0,75±0,14	4,55±0,64	0,95±0,1	3,04±0,32	0,47±0,071	3,03±0,72	0,47±0,065	2,42±0,22	2,42±0,22
JA-1	3,00	3,12	0,62	4,16	0,88	2,59	0,42	2,65	0,41	2,24	2,22
JG-3	2,92±0,28	2,92±0,28	0,46±0,05	2,59±0,53	0,38±0,16	1,52±0,36	0,24±0,048	1,77±0,35	0,26±0,049	4,29±0,41	4,29±0,41
JG-3	2,55	2,57	0,41	2,33	0,44	1,33	0,23	1,43	0,22	1,46	1,45
DNC-1	2±0,4	2±0,4	0,41±0,03	2,7±0,4	0,62±0,14	2±0,2	0,33±0,05	2,01±0,1	0,32±0,04	1,01±0,07	1,01±0,07
DNC-1	1,17	1,26	0,31	2,28	0,51	1,55	0,27	1,69	0,26	0,85	0,85
AGV-2	4,69±0,26	4,69±0,26	0,64±0,04	3,6±0,2	0,71±0,08	1,79±0,11	0,26±0,02	1,6±0,2	0,25±0,01	0,08±0,2	0,08±0,2
AGV-2	4,57	4,53	0,62	3,23	0,58	1,68	0,25	1,54	0,23	4,79	4,81
SDC-1	7,2±0,4	7,2±0,4	1,18	6,7	1,5	4,1	0,65	4	0,53	8,3±0,2	8,3±0,2
SDC-1	6,84	6,81	1,04	5,96	1,18	3,58	0,56	3,47	0,51	3,96	3,96
AMH-1	3,34±0,22	3,34±0,22	0,51±0,05	2,84±0,19	0,57±0,05	1,52±0,11	0,21±0,02	1,37±0,1	0,21±0,02	3,7±0,24	3,7±0,24
AMH-1	2,77	2,80	0,44	2,41	0,43	1,23	0,20	1,18	0,18	3,13	3,13
bco	-0,59	-0,48	-0,03	-0,17	-0,07	-0,21	0,00	-0,09	-0,01	-0,05	-0,05

Referências:1) ANRT*, GIT/IWG* (Govindaraju, 1995)

2) USGS* (USGS, 1995)

3) GSJ*** (Imai et al, 1995, 1999)

4) GeoPT-5* (Thompson et al., 2000)

Tabela 25 (cont.): Segundo conjunto de resultados obtidos na rotina para análise de ETR em rochas ácidas.

Padrão	Ta 181	W 182	W 183	W 184	Pb 208	Th 232	U 238
GA	1,3±0,2	1,5±0,5	1,5±0,5	1,5±0,5	30±3	17±1,8	5±0,5
GA	1,34	1,31	1,30	1,32	28,4	15,5	4,57
AC-E	6,4±0,3	1,5±0,4	1,5±0,4	1,5±0,4	39±3	18,5±0,7	4,6±0,46
AC-E	6,91	0,87	0,89	0,84	36,00	17,81	4,37
RGM-1	0,95±0,1	1,5±0,18	1,5±0,18	1,5±0,18	24±3	15,1±1,3	5,8±0,5
RGM-1a	1,02	1,58	1,56	1,56	25,9	14,6	5,55
JA-1	0,13±0,047	0,34	0,34	0,34	6,55±2,45	0,82±0,1	0,34±0,074
JA-1	0,11	0,88	0,88	0,92	5,41	0,88	0,38
JG-3	0,7±0,11	14,1±2,4	14,1±2,4	14,1±2,4	11,7±1,4	8,28±0,65	2,21±0,41
JG-3	0,62	13,5	13,5	13,5	10,3	8,20	2,23
DNC-1	0,098±0,013	0,19	0,19	0,19	6,3±1	0,2±0,09	0,1
DNC-1a	0,10	12,9	13,0	12,9	5,21	0,43	0,13
AGV-2	0,89±0,08				13±1	6,1±0,6	1,88±0,16
AGV-2	0,87	0,29	0,29	0,31	11,9	5,80	1,71
SDC-1	1,21	0,8	0,8	0,8	25±2	12,1±0,9	3,14±0,2
SDC-1	1,30	0,49	0,46	0,49	22,7	10,9	2,65
AMH-1	0,64±0,05	---	---	---	9,85±0,56	2,64±0,18	0,89±0,07
AMH-1	0,55	2,22	2,20	2,25	8,27	2,31	0,76
bco	0,01	-0,36	-0,40	-0,35	0,21	0,24	0,09

Referências:1) ANRT*, GIT/IWG* (Govindaraju, 1995)

2) USGS* (USGS, 1995)

3) GSJ*** (Imai et al, 1995, 1999)

4) GeoPT-5* (Thompson et al., 2000)

Figura 9: Dados de correlação entre os valores obtidos e recomendados (em ppm), determinados no segundo teste das rochas ácidas – rotina “reeácidas” - para diversos materiais de referência. A linha 1:1 representa correlação perfeita; a reta de regressão válida para os pontos analíticos, bem como o coeficiente de correlação (r^2), é indicado em cada gráfico. O segmento de erro (valor recomendado) representa 1σ (quando indicado nos certificados de análise). O ponto na origem (quando representado) refere-se ao resultado do branco.

Figura 9 (cont.): Dados de correlação entre os valores obtidos e recomendados (em ppm), determinados no segundo teste das rochas ácidas – rotina “reeácidas” - para diversos materiais de referência. A linha 1:1 representa correlação perfeita; a reta de regressão válida para os pontos analíticos, bem como o coeficiente de correlação (r^2), é indicado em cada gráfico. O segmento de erro (valor recomendado) representa 1 σ (quando indicado nos certificados de análise). O ponto na origem (quando representado) refere-se ao resultado do branco.

Figura 9 (cont.): Dados de correlação entre os valores obtidos e recomendados (em ppm), determinados no segundo teste das rochas ácidas – rotina “reeácidas” - para diversos materiais de referência. A linha 1:1 representa correlação perfeita; a reta de regressão válida para os pontos analíticos, bem como o coeficiente de correlação (r^2), é indicado em cada gráfico. O segmento de erro (valor recomendado) representa 1σ (quando indicado nos certificados de análise). O ponto na origem (quando representado) refere-se ao resultado do branco.

Figura 9 (cont.): Dados de correlação entre os valores obtidos e recomendados (em ppm), determinados no segundo teste das rochas ácidas – rotina “reeácidas” - para diversos materiais de referência. A linha 1:1 representa correlação perfeita; a reta de regressão válida para os pontos analíticos, bem como o coeficiente de correlação (r^2), é indicado em cada gráfico. O segmento de erro (valor recomendado) representa 1σ (quando indicado nos certificados de análise). O ponto na origem (quando representado) refere-se ao resultado do branco.

Figura 9 (cont.): Dados de correlação entre os valores obtidos e recomendados (em ppm), determinados no segundo teste das rochas ácidas – rotina “reeácidas” - para diversos materiais de referência. A linha 1:1 representa correlação perfeita; a reta de regressão válida para os pontos analíticos, bem como o coeficiente de correlação (r^2), é indicado em cada gráfico. O segmento de erro (valor recomendado) representa 1σ (quando indicado nos certificados de análise). O ponto na origem (quando representado) refere-se ao resultado do branco.

Tabela 26 Métodos alternativos de abertura de amostra

Alternativa	Microondas	Estufa	Microondas
1	Condições da Tabela 12	24 horas à 80°C	-
2	Condições da Tabela 12	48 horas à 80°C	-
3	Condições da Tabela 12	24 horas à 80°C	Condições da Tabela 12
4	Condições da Tabela 12	-	Condições da Tabela 12
5	-	120 horas à 200°C	-

Visando alcançar uma maior eficiência no ataque ácido em forno de microondas, adotaram-se as condições estabelecidas na alternativa 4 e aumentou-se de 15 mL para 20 mL o volume de ácido fluorídrico utilizado no ataque. Observou-se um aumento significativo no teor dissolvido de Zr e Hf no diorito gneiss SY-4, porém o mesmo efeito não foi observado no granito GS-N.

Efetuaram-se ainda testes aumentando progressivamente as condições de pressão em etapas sucessivas de 100, 120 e 140 psi, porém as membranas de segurança não resistiram à elevada pressão acarretando perda das soluções em teste e impossibilitando a comparação.

Os resultados obtidos em testes alternativos da Tabela 26 são apresentados na Tabela 27 onde é possível notar que quase não há melhoria em deixar as amostras à 80°C seja por 24 horas (alternativas 1 e 3), seja por 48 horas (alternativa 2). Uma melhoria parece surgir quando repete-se o ataque no forno de microondas (alternativa 4) seqüencialmente, ou seja, sem deixar esfriar e sem redução da pressão. Analisando os resultados obtidos, principalmente para os elementos Zr e Hf, pode-se dizer que a alternativa 4, que consiste no ataque por três horas sucessivas no forno de microondas, aproxima-se muito dos resultados obtidos para os granitos AC-E e GS-N quando atacados por 5 dias à 200°C. Para o diorito gneiss SY-4 observa-se um pequeno aumento na eficiência do ataque, porém ainda não satisfatório.

Apesar das notáveis melhorias na eficiência do ataque ácido em forno de microondas obtidas nos testes acima descritos, nota-se que, para rochas que possuem minerais refratários (notadamente o zircão), ainda não foi possível atingir a eficiência demonstrada no ataque por 5 dias à 200°C em bombas de pressão.

Tabela 27: Resultados obtidos (em $\mu\text{g g}^{-1}$) em testes alternativos de abertura de amostra.

ALTERNATIVA		1	2	3	4	5								1	2	3	4	5			
		AC-E	AC-E	AC-E	AC-E	AC-E	AC-E							GS-N	GS-N	GS-N	GS-N	GS-N	GS-N		
massa		(valores certificados)						(valores recomendados)													
Sc	45	0,57	0,61	0,79	1,08	1,15	0,11 ± 0,05	7,20	7,20	7,30	7,30	7,70	7,3 ± 0,4								
Cr	52	3,00	2,50	2,60	1,60	3,60	3,4 ± 1,2	58,0	59,0	59,0	57,0	62,0	55 ± 4								
Co	59	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,2 ± 0,1	64,0	65,0	66,0	65,0	71,0	65 ± 4								
Ni	60	2,80	2,80	2,50	2,40	3,60	1,5 ± 0,5	35,0	35,0	36,0	34,0	38,0	34 ± 4								
Y	89	169	179	183	193	193	184 ± 5	16,0	16,0	16,0	16,0	17,0	16 ± 0,6								
Zr	90	699	716	773	825	828	780 ± 20	157	134	147	205	263	235 ± 15								
Nb	93	104	109	111	116	116	110 ± 5	21,0	22,0	22,0	21,0	23,0	21 ± 3								
Mo	98	2,60	2,70	2,70	2,70	5,00	2,5 ± 0,9	1,20	1,20	1,20	1,20	3,40	1,2 ± 0,3								
Sn	120	13,0	14,0	14,0	14,0	14,0	13 ± 4	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3 ± 0,2								
Cs	133	2,60	2,70	2,70	2,70	2,80	3 ± 0,54	5,40	5,40	5,50	5,50	5,60	5,4 ± 0,26								
Ba	135	54,0	55,0	55,0	55,0	56,0	55 ± 5	1282	1333	1372	1402	1462	1400 ± 44								
La	139	56,0	58,0	60,0	61,0	63,0	59 ± 2	69,0	71,0	73,0	74,0	77,0	75 ± 2,7								
Ce	140	132	133	144	156	158	154 ± 4,7	115	121	130	135	140	135 ± 7								
Pr	141	22,1	22,2	22,4	22,6	22,7	22,2 ± 2,6	14,8	14,9	15,2	15,1	15,4	14,5 ± 0,6								
Nd	142	117	122	121	97,0	96,0	92 ± 6	56,0	54,0	52,0	49,0	50,0	49 ± 1,5								
Sm	147	24,2	24,6	24,8	25,2	25,2	24,2 ± 0,8	7,50	7,50	7,60	7,60	7,80	7,5 ± 0,22								
Eu	151	1,70	1,70	1,80	1,80	1,80	2 ± 0,09	1,60	1,70	1,70	1,70	1,70	1,7 ± 0,06								
Gd	157	26,0	26,0	26,0	26,0	27,0	26 ± 1,5	6,50	6,50	6,80	6,70	7,00	5,2 ± 0,3								
Tb	159	4,80	4,80	4,90	4,90	4,90	4,8 ± 0,2	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,6 ± 0,04								
Dy	164	29,0	29,0	30,0	30,0	30,0	29 ± 1,5	3,10	3,10	3,20	3,20	3,20	3,1 ± 0,3								
Ho	165	6,50	6,60	6,60	6,70	6,70	6,5 ± 0,5	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,6 ± 0,16								
Er	166	17,6	17,9	17,9	18,0	18,3	17,7 ± 1,2	1,60	1,60	1,60	1,60	1,70	1,5 ± 0,15								
Tm	169	2,60	2,60	2,70	2,70	2,70	2,6 ± 0,24	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,22 ± 0,03								
Yb	174	17,1	17,4	17,5	17,7	17,9	17,4 ± 0,5	1,40	1,40	1,50	1,50	1,50	1,4 ± 0,15								
Lu	175	2,40	2,43	2,46	2,49	2,52	2,45 ± 0,11	0,21	0,21	0,21	0,21	0,23	0,22 ± 0,03								
Hf	178	27,6	28,3	28,5	28,6	28,9	27,9 ± 1,4	5,20	4,50	4,60	5,80	7,20	6,2 ± 0,33								
Ta	181	6,50	6,60	6,60	6,60	6,70	6,4 ± 0,3	2,50	2,50	2,50	2,50	2,80	2,6 ± 0,2								
Pb	208	34,0	36,0	36,0	36,0	37,0	39 ± 3	52,0	53,0	54,0	54,0	55,0	53 ± 4								
Th	232	17,2	17,9	17,9	18,1	18,6	18,5 ± 0,7	39,0	40,0	41,0	41,0	41,0	41 ± 3,5								
U	238	4,20	4,40	4,40	4,40	4,60	4,6 ± 0,46	7,50	7,60	8,00	7,80	8,20	7,5 ± 0,8								

(as alternativas 1 - 5 são as referentes à Tabela 26)

Tabela 27(cont.): Resultados obtidos (em $\mu\text{g g}^{-1}$) em testes alternativos de abertura de amostra.

ALTERNATIVA		1	2	3	4	5			
		SY-4	SY-4	SY-4	SY-4	SY-4	SY-4		
	massa	(valores recomendados)							
Sc	45	1,10	1,00	1,30	1,30	2,70	1,1	±	0,1
Cr	52	10,0	7,00	10,0	11,0	19,0	12	±	1
Co	59	2,60	1,70	2,80	2,60	3,00	2,8	±	0,2
Ni	60	10,0	7,00	11,0	11,0	18,0	9	±	1
Y	89	123	96,0	134	130	128	119	±	2
Zr	90	323	178	332	408	764	517		16
Nb	93	13,0	9,00	13,0	13,0	14,0	13	±	1
Mo	98	0,10	0,10	0,20	0,20	1,80	0,2 a 3		
Sn	120	6,50	4,20	6,90	6,70	7,50	7,1	±	0,6
Cs	133	1,50	0,90	1,50	1,50	1,50	1,5	±	0,1
Ba	135	290	182	299	293	316	340	±	5
La	139	55,0	42,0	59,0	59,0	63,0	58	±	1
Ce	140	102	75,0	121	120	131	122	±	2
Pr	141	15,0	11,0	17,0	15,0	16,0	15	±	0,3
Nd	142	66,0	46,0	60,0	58,0	59,0	57	±	1
Sm	147	12,8	9,30	13,2	13,0	13,7	12,7	±	0,4
Eu	151	1,80	1,30	1,90	1,80	1,90	2	±	0,04
Gd	157	14,5	10,4	15,0	14,8	15,1	14,0	±	0,5
Tb	159	2,70	1,90	2,80	2,80	2,80	2,6	±	0,1
Dy	164	18,1	13,1	18,8	18,5	19,2	18,2	±	0,6
Ho	165	4,60	3,40	4,80	4,70	4,90	4,3	±	0,1
Er	166	14,0	10,1	14,5	14,3	14,8	14,2	±	0,5
Tm	169	2,20	1,60	2,30	2,30	2,40	2,3	±	0,1
Yb	174	14,8	10,7	15,3	15,3	15,8	14,8	±	0,4
Lu	175	2,10	1,50	2,10	2,10	2,20	2,1	±	0,1
Hf	178	7,20	3,80	6,60	8,20	14,7	10,6	±	0,4
Ta	181	0,90	0,70	0,90	0,90	1,00	0,9	±	0,1
Pb	208	9,00	6,00	10,0	10,0	12,0	10	±	1
Th	232	2,50	2,40	2,60	2,90	4,60	1,4	±	0,2
U	238	0,70	0,60	0,80	1,00	1,30	0,8	±	0,1

(as alternativas 1 - 5 são as referentes à Tabela 26)

10.2.2. Fusão alcalina (seguida por separação cromatográfica)

O procedimento descrito no item 7.2 apresenta a vantagem de introduzir no ICP-MS uma solução com pequena quantidade de sólidos dissolvidos reduzindo assim a deposição de sais nos cones (*sampler* e *skimmer*) do equipamento e aumentando a vida útil dos mesmos. Conseqüentemente, o drift instrumental foi reduzido de valores próximos à 20% (quando são analisadas amostras abertas por ataque ácido) para valores próximos à 5%.

Como desvantagem do método, tem-se a perda total dos elementos Rb, Pb, Th, U e Ta, que são extraídos nas primeiras alíquotas de ácidos diluídos e a perda parcial de Zr, Hf e Nb, que provavelmente formam complexos aniônicos com o íon cloreto, que não se fixam na resina. Este procedimento, portanto, não é adequado para analisar tais elementos.

O resultados iniciais obtidos, com o material de referência AC-E, mostraram uma alternativa atraente de substituição do ataque por 5 dias em bombas tipo Parr, pelo procedimento de abertura por fusão alcalina seguida pela separação cromatográfica para análise dos ETR por ICP-MS.

10.2.3. Ataque ácido em bombas tipo Parr

Os resultados são mostrados na Tabela 27 (alternativa 5). O método de abertura utilizando o ataque ácido em bombas tipo Parr apresentou maior eficiência do que todas as tentativas em forno de microondas. Deve ser ressaltado que as curvas de calibração utilizadas neste experimento foram construídas com materiais de referência (granitos GS-N, AC-E, GA e GH e riolito JR-1) dissolvidos por ataque ácido em forno de microondas, resultando portanto em valores de referência menores que os reais (principalmente para o granito GS-N, com zircão muito refratário). Os valores apresentados na Tabela 27 mostram, portanto, valores irreais para Zr e Hf: menores que os esperados para os resultados listados nas colunas 1 à 4 (ataque em forno de microondas) e superiores aos esperados na coluna 5 (ataque em bombas Parr). Estes resultados não são, evidentemente, quantitativos, mas são apresentados *apenas* para ilustrar a potencialidade maior do ataque em bomba Parr para efetuar dissolução completa.

Pode-se afirmar, diante da comparação destes resultados, que a abertura em forno de microondas mostra menor eficiência para o ataque de alguns tipos de rochas, se comparada ao método em bombas tipo Parr (100% eficiente), devido principalmente ao mineral zircão reconhecidamente de difícil ataque. No caso da amostra SY-4 (alternativa 4), a abertura em forno de microondas foi de apenas 53% e 56% para os elementos Zr e Hf, respectivamente. Vale ressaltar a possível perda de material na amostra SY-4 (alternativa 2; ver Tabela 26), em alguma etapa do procedimento, pois os resultados são baixos para todos os elementos.

O elemento Sc apresenta valores elevados para todas as amostras dissolvidas em bombas Parr quando comparados aos valores obtidos no ataque em forno de microondas. Estes resultados podem estar indicando a possibilidade do Sc também estar presente no mineral zircão. Os elevados valores de Sc podem também ser resultado da interferência de Zr^{2+} que aumentaria juntamente com a concentração de Zr em solução.

Também foram elevados os valores obtidos para os elementos Ni, Mo e Cr indicando a possível dissolução de outros minerais de difícil abertura (cromita?).

Para os ETR não foram notadas diferenças significativas, entre os métodos de ataque, para os materiais em estudo. Mas, levando em conta que minerais como zircão contém quantidades significativas destes elementos, deve-se ter cautela na utilização do método de abertura por ataque ácido em forno de microondas para amostras desconhecidas.

11. Validação do método

A validação de um método é um processo que prova que um método analítico é aceitável para uma certa finalidade. Em geral esse processo inclui estudos de linearidade, exatidão, precisão, limites de detecção e limites de quantificação.

A afirmação de M. Thompson (1989) ressalta a importância da validação de um método analítico: *“Todas as medidas (analíticas) estão erradas. A questão é conhecer a magnitude dos erros e se são aceitáveis para o uso que pretendemos fazer dos dados”*.

11.1. Testes estatísticos

Vários testes de significância têm sido desenvolvidos para avaliar a confiança de medidas analíticas.

Com o intuito de validar estatisticamente o método de análise de ETR por ICP-MS desenvolvido neste trabalho foi utilizado o teste-t de Student para verificar a existência de diferenças significativas entre as médias obtidas para materiais de referência internacionais geológicos analisados como amostras e os valores recomendados ou certificados fornecidos pela literatura. Analisaram-se cinco amostras de cada um dos 9 seguintes materiais de referência internacionais geológicos: JGb-1 (gabro), JB-3 (basalto), JA-2 (andesito) e JG-3 (granodiorito) do GSJ - Geological Survey of Japan (Imai et al 1995), RGM-1 (riólito) e SDC-1 (mica-xisto) do USGS – United States Geological Survey (USGS, 1995), DR-N (diorito) da ARNT, SY-4 (diorito gneiss) do CCRMP – Canadian Certified Reference Materials Project – e YG-1 (granito) (Thompson, 1998). Os resultados obtidos para os métodos de abertura por ataque ácido em forno de microondas e fusão alcalina são apresentados em detalhes nas Tabelas 28 e 29, respectivamente, seguidos pelos valores de desvio padrão.

Inicialmente as variâncias foram examinadas para determinar se havia diferenças significativas. Esta comparação foi feita utilizando o teste de Fisher-Snedecor (teste F) para um nível de confiança de 97,5% (Farrant, 1997). Como o teste F mostrou que, para a maior parte dos casos em estudo, as variâncias entre as amostragens independentes eram diferentes, foi aplicada a forma do teste-t heteroscedástico que pressupõe que as variâncias dos dois intervalos de dados são

diferentes. As fórmulas respectivas utilizadas para determinar o valor estatístico do teste t e o grau de liberdade aproximado para obter o valor crítico da tabela t , neste caso, são apresentadas nas equações 4 e 5 respectivamente (Massart et al, 1988).

$$t' = \frac{(x - y)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{m} + \frac{s_2^2}{n}}} \quad (\text{Equação 4})$$

$$df = \frac{\left(\frac{s_1^2}{m} + \frac{s_2^2}{n}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{m}\right)^2}{m-1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n}\right)^2}{n-1}} \quad (\text{Equação 5})$$

onde: x = valor médio obtido

y = valor médio recomendado

s_1 = desvio padrão dos resultados obtido

s_2 = desvio padrão dos resultados recomendados

m = número de amostras utilizadas para a obtenção da média x

n = número de amostras utilizadas para a obtenção da média y

df = grau de liberdade

t' = valor estatístico do teste t heteroscedástico

Nos casos em que as amostragens passaram no teste F , foi aplicado o teste t homoscedástico que pressupõe que as variâncias dos dois intervalos de dados são iguais. As fórmulas usadas para determinar o valor estatístico do teste t e o grau de liberdade são apresentadas nas equações 6 e 7 respectivamente (Massart et al, 1988).

$$t = \frac{(x - y)}{\sqrt{\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{m}\right) \left(\frac{s_1^2(m-1) + s_2^2(n-1)}{n+m-2}\right)}} \quad (\text{Equação 6})$$

$$df = (n - 2) \quad (\text{Equação 7})$$

Com relação ao ataque ácido em forno de microondas, os resultados apresentados no capítulo 10 mostraram que neste método de abertura não é possível alcançar a dissolução completa, geralmente para amostras de rochas ácidas que contém minerais refratários como zircão. Este fato fica evidente nos resultados dos elementos Zr e Hf , porém não foi observado nos resultados dos ETRP, normalmente

presentes neste mineral. Através dos testes estatísticos foi possível confirmar que é viável analisar os ETR utilizando o método de abertura em questão. A Figura 10 foi construída para ilustrar os resultados numéricos do teste t apresentados na Tabela 28. Fica evidente que para a maioria dos materiais de referência e dos ETR analisados, os resultados obtidos estão dentro da exatidão desejada para um nível de significância de 95% ($\alpha = 0,05$, linha verde na Figura 10).

No material de referência JA-2 os elementos Sc, Y e Zr passaram no teste t apenas com os níveis de significância 99.2%, 99.9% e 97.3% respectivamente. A análise da Figura 11 mostra que, apesar da falha no teste estatístico, o desvio da média obtido para estes elementos está dentro do desvio padrão do valor recomendado e os resultados em questão apresentam uma boa correlação com os demais. O elemento Lu falhou no teste t provavelmente devido ao baixo valor do desvio padrão apresentado neste trabalho quando comparado àquele fornecido pela literatura. A falta de dispersão dos dados pode em muitos casos levar a um falso desvio da exatidão estabelecida. Análise semelhante pode ser feita em relação aos outros pontos da Figura 10 que apresentaram $\alpha < 0,05$ (Sc, Y, Ba, Pr, Nd e U no mica-xisto SDC-1; Y, La, Dy, Ho, Tm, Lu e Ta no basalto JB-3; Sc, Zr, Nb, La, Ce, Eu, Er, Yb, Hf e U no gabro JGb-1; Ba, Eu, Gd, Dy e Pb no diorito DR-N; Sc, Y, Tb, Er, Yb no granito JG-3; Y, Ba, Pr, Sm, Eu, Ho, Tm e Yb no granito YG-1; Y, Zr, Ba, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Lu e Ta no riolito RGM-1).

Na Figura 11 é possível verificar a baixa eficiência do ataque ácido em forno de microondas para o elemento Zr nos granitos JG-3 e YG-1, no mica-xisto SDC-1, no diorito gness SY-4 e no diorito DR-N. Os valores obtidos apresentam desvios bastante negativos em relação à linha de correlação entre os resultados obtidos e recomendados para este elemento nos diversos materiais de referência em estudo. O mesmo pode ser afirmado em relação ao elemento Hf nos mesmos materiais exceto para o granito YG-1.

A Figura 11 possibilita a visualização dos resultados elemento a elemento. Os gráficos de correlação entre os valores obtidos neste trabalho e os recomendados consistiram em curvas lineares típicas do tipo $y = ax + b$ com coeficientes de correlação de no mínimo 0,99 sendo na maioria dos casos 0,999. Os coeficientes angulares obtidos são próximos a unidade evidenciando a exatidão do método. Os gráficos foram construídos com 9 materiais geológicos, com exceção dos elementos Zr e Hf os quais

foram construídos com 4 e 5 materiais respectivamente devido aos problemas de dissolução previamente discutidos.

Os resultados obtidos para os materiais atacados pelo método da fusão alcalina e posterior separação cromatográfica são apresentados na Tabela 29. A Figura 12 ilustra os resultados obtidos para o teste t. Afirmarções semelhantes àquelas feitas anteriormente para os resultados com $\alpha < 0,05$ podem ser novamente aqui utilizadas baseadas na análise dos coeficientes de correlação (no mínimo 0,99) e coeficientes angulares (próximos da unidade) da Figura 13.

Os materiais de referência com problemas de dissolução no ataque em forno de microondas foram submetidos ao ataque ácido em bombas tipo Parr conforme procedimento descrito no item 7.3. O objetivo deste teste foi a avaliação da eficiência do ataque ácido em forno de microondas, principalmente para os ETRP que normalmente estão presentes no mineral zircão. Os resultados obtidos para apenas uma dissolução e uma leitura são apresentados na Tabela 30. Destaca-se, neste conjunto de resultados, a alta eficiência do método de abertura ácida em bombas Parr para os elementos Zr e Hf quando comparados aos resultados obtidos por ataque ácidos em forno de microondas. Também é possível afirmar que não há diferenças significativas para os resultados dos ETRP.

Tabela 28 Resultados dos testes estatísticos (abertura por microondas)

JA-2		a	b	c	d	e	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de liberdade	α	Nível de confiança(%)
		(valores obtidos)									(valores de referência)				calculado			
Sc	45	17.8	18.8	18.4	18.5	17.8	18.3	0.4	2%	5	19.6	1.8	9%	19	2.94	22	0.008	99.2
Y	89	16.2	16.8	16.5	16.6	15.9	16.4	0.4	2%	5	18.3	2.7	15%	28	3.52	31	0.001	99.9
Zr	90	109	112	110	111	106	110	2	2%	5	116	14	12%	29	2.32	32	0.027	97.3
Nb	93	8.81	9.00	8.84	8.87	10.5	9.20	0.7	8%	5	9.47	1.2	13%	22	0.49	25	0.631	36.9
Ba	135	321	321	313	313	303	314	8	2%	5	321	28	9%	28	1.05	25	0.304	69.6
La	139	15.5	15.6	15.4	15.4	15.0	15.4	0.2	1%	5	15.8	1.4	9%	26	1.44	29	0.162	83.8
Ce	140	34.0	33.9	33.5	33.6	32.6	33.5	0.5	2%	5	32.7	2.9	9%	26	1.31	29	0.202	79.8
Pr	141	3.81	3.83	3.77	3.79	3.71	3.78	0.05	1%	5	3.84	1.04	27%	11	0.19	10	0.853	14.7
Nd	143	14.5	14.5	14.2	14.3	14.0	14.3	0.2	1%	5	13.9	1.3	9%	20	1.34	22	0.193	80.7
Sm	147	3.14	3.13	3.09	3.11	3.03	3.10	0.04	1%	5	3.11	0.34	11%	25	0.16	27	0.870	13.0
Eu	151	0.91	0.93	0.92	0.90	0.91	0.91	0.01	1%	5	0.93	0.10	11%	22	0.79	23	0.440	56.0
Gd	157	2.84	2.89	2.93	2.94	2.86	2.89	0.04	1%	5	3.06	0.41	13%	12	1.42	12	0.184	81.6
Tb	159	0.47	0.48	0.48	0.48	0.47	0.48	0.01	1%	5	0.44	0.082	19%	11	1.46	10	0.174	82.6
Dy	161	2.81	2.84	2.89	2.88	2.68	2.82	0.09	3%	5	2.8	0.64	23%	14	0.11	14	0.911	8.9
Ho	165	0.60	0.62	0.63	0.61	0.61	0.61	0.01	2%	5	0.5	0.15	30%	9	2.27	8	0.053	94.7
Er	166	1.53	1.57	1.56	1.59	1.53	1.56	0.03	2%	5	1.48	0.46	31%	12	0.58	11	0.575	42.5
Tm	169	0.25	0.25	0.25	0.25	0.24	0.25	0.00	1%	5	0.28	0.056	20%	7	1.40	6	0.211	78.9
Yb	173	1.54	1.58	1.58	1.59	1.56	1.57	0.02	1%	5	1.62	0.4	25%	23	0.60	22	0.555	44.5
Lu	175	0.23	0.23	0.23	0.24	0.23	0.23	0.00	1%	5	0.27	0.03	11%	18	5.22	18	0.0001	100.0
Hf	179	2.72	2.81	2.82	2.82	2.71	2.78	0.06	2%	5	2.86	0.25	9%	15	1.19	17	0.251	74.9
Ta	181	0.69	0.70	0.68	0.70	2,38*	0.69	0.01	2%	4	0.8	0.21	26%	14	1.91	13	0.078	92.2
Pb		19.3	18.8	18.9	18.7	18.3	18.8	0.4	2%	5	19.2	2.2	11%	18	0.71	20	0.484	51.6
Th	232	4.91	4.80	4.85	4.79	4.79	4.83	0.05	1%	5	5.03	0.58	12%	22	1.61	22	0.122	87.8
U	238	2.23	2.20	2.21	2.20	2.14	2.20	0.03	2%	5	2.21	0.24	11%	19	0.24	20	0.817	18.3

Onde

- a, b, c, d, e: 5 preparações independentes do material de referência
- s*: desvio padrão obtido neste trabalho
- s**: desvio padrão do valor de referência
- CV: coeficiente de variação
- N e M: tamanho da população utilizada para a obtenção dos valores deste trabalho e dos recomendados respectivamente
- t calculado: valor obtido pela equação 5 ou 6 (ver texto)
- α : nível de significância

Tabela 28 Resultados dos testes estatísticos (abertura por microondas)

JGb-1		a	b	c	d	e	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de liberdade	α	Nível de confiança(%)
		(valores obtidos)									(valores de referência)				calculado			
Sc	45	32.4	33.1	33.4	33.4	32.6	33.0	0.5	1%	5	35.8	2.1	6%	21	5.65	24	0.00001	100.0
Y	89	9.92	10.1	10.0	10.0	9.8	10.0	0.1	1%	5	10.4	2.4	23%	35	1.06	35	0.297	70.3
Zr	90	41.5	42.2	41.2	41.3	40.5	41.3	0.6	2%	5	32.8	6.8	21%	35	7.21	37	0.00000	100.0
Nb	93	2.41	2.52	2.37	2.38	2.31	2.40	0.08	3%	5	3.34	1.33	40%	24	3.44	24	0.002	99.8
Ba	135	65.0	64.6	64.2	61.4	58.6	62.7	2.7	4%	5	64.3	17.1	27%	33	0.48	36	0.632	36.8
La	139	2.73	2.77	2.76	2.71	2.61	2.72	0.06	2%	5	3.6	0.56	16%	30	8.34	32	0.00000	100.0
Ce	140	9.13	9.20	9.20	9.12	8.82	9.09	0.16	2%	5	8.17	1	12%	30	4.71	33	0.00005	100.0
Pr	141	1.10	1.11	1.11	1.09	1.08	1.10	0.01	1%	5	1.13	0.14	12%	12	0.75	11	0.469	53.1
Nd	143	5.24	5.29	5.28	5.23	5.10	5.23	0.08	1%	5	5.47	0.83	15%	21	1.32	21	0.202	79.8
Sm	147	1.47	1.47	1.46	1.46	1.44	1.46	0.01	1%	5	1.49	0.19	13%	26	0.80	26	0.429	57.1
Eu	151	0.65	0.67	0.66	0.64	0.64	0.65	0.01	2%	5	0.62	0.052	8%	26	2.55	25	0.018	98.2
Gd	157	1.54	1.63	1.64	1.55	1.53	1.58	0.05	3%	5	1.61	0.14	9%	13	0.52	16	0.612	38.8
Tb	159	0.27	0.27	0.27	0.27	0.26	0.27	0.00	2%	5	0.29	0.071	24%	18	1.23	17	0.237	76.3
Dy	161	1.70	1.75	1.77	1.73	1.67	1.72	0.04	2%	5	1.56	0.37	24%	18	1.85	18	0.081	91.9
Ho	165	0.35	0.35	0.35	0.36	0.34	0.35	0.01	2%	5	0.33	0.052	16%	13	1.39	13	0.191	80.9
Er	166	0.81	0.82	0.84	0.81	0.80	0.82	0.01	2%	5	1.04	0.24	23%	16	3.70	15	0.002	99.8
Tm	169	0.14	0.14	0.15	0.15	0.14	0.14	0.00	2%	5	0.16	0.033	21%	10	1.46	9	0.180	82.0
Yb	173	0.85	0.84	0.87	0.85	0.83	0.85	0.01	2%	5	1.06	0.3	28%	27	3.67	27	0.001	99.9
Lu	175	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.00	2%	5	0.15	0.03	17%	24	6.23	24	0.0000	100.0
Hf	179	0.73	0.74	0.76	0.75	0.70	0.74	0.02	3%	5	0.88	0.19	22%	16	2.94	16	0.010	99.0
Ta	181	0.13	0.18	0.10	0.10		0.13	0.04	29%	4	0.18	0.08	44%	12	1.25	14	0.232	76.8
Pb		1.65	1.71	1.68	1.70	1.68	1.68	0.02	1%	5	1.92	0.74	39%	15	1.24	14	0.237	76.3
Th	232		0.49	0.50	0.51	0.46	0.49	0.02	4%	4	0.48	0.1	21%	20	0.52	21	0.607	39.3
U	238	0.10	0.09	0.09	0.08	0.08	0.09	0.01	7%	5	0.13	0.05	37%	21	3.93	22	0.001	99.9

Onde

- a, b, c, d, e: 5 preparações independentes do material de referência
- s*: desvio padrão obtido neste trabalho
- s**: desvio padrão do valor de referência
- CV: coeficiente de variação
- N e M: tamanho da população utilizada para a obtenção dos valores deste trabalho e dos recomendados respectivamente
- t calculado: valor obtido pela equação 5 ou 6 (ver texto)
- α : nível de significância

Tabela 28 Resultados dos testes estatísticos (abertura por microondas)

DR-N		a	b	c	d	e	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de liberdade	α	Nível de confiança(%)
		(valores obtidos)									(valores de referência)				calculado			
Sc	45	26.3	25.7	27.3	27.3	28.4	27.0	1.0	4%	5	28	1.6	6%	15	1.31	18	0.205	79.5
Y	89	25.7	25.1	25.8	26.2	26.6	25.9	0.6	2%	5	26	3	12%	21	0.20	24	0.844	15.6
Zr	90	64.3	69.7	55.1	70.7	57.7	63.5	7.0	11%	5	125	9	7%	29	14.47	32	0.0000	100.0
Nb	93	7.17	6.99	7.15	7.28	7.23	7.16	0.11	2%	5	7	2	29%	10	0.26	9	0.801	19.9
Ba	135	400	395	397	401	395	398	3	1%	5	385	6	2%	44	4.64	47	0.0000	100.0
La	139	21.3	21.1	21.2	21.2	21.6	21.3	0.2	1%	5	21.5	1.5	7%	20	0.66	21	0.516	48.4
Ce	140	46.6	46.4	46.6	46.9	46.9	46.7	0.2	0%	5	46	3	7%	12	0.78	11	0.454	54.6
Pr	141	5.92	5.91	5.95	5.98	6.00	5.95	0.04	1%	5	5.7	0.44	8%	5	1.28	4	0.271	72.9
Nd	143	23.9	23.8	24.0	24.0	24.2	24.0	0.15	1%	5	23.5	1.0	4%	17	1.89	18	0.075	92.5
Sm	147	5.35	5.38	5.41	5.35	5.40	5.38	0.03	1%	5	5.4	0.28	5%	16	0.29	16	0.775	22.5
Eu	151	1.51	1.54	1.56	1.55	1.54	1.54	0.02	1%	5	1.45	0.1	7%	15	3.35	16	0.004	99.6
Gd	157	4.94	5.10	5.07	5.10	5.28	5.10	0.12	2%	5	4.7	0.5	11%	13	2.67	15	0.018	98.2
Tb	159	0.79	0.81	0.81	0.82	0.81	0.81	0.01	2%	5	0.77	0.14	18%	9	0.81	8	0.441	55.9
Dy	161	5.13	5.17	5.26	5.20	5.14	5.18	0.05	1%	5	4.6	0.4	9%	6	3.52	5	0.017	98.3
Ho	165	0.99	1.02	1.02	1.03	1.02	1.02	0.01	1%	5	1	0.1	10%	-	-	-	-	-
Er	166	2.58	2.60	2.64	2.62	2.64	2.62	0.03	1%	5	2.5	0.25	10%	-	-	-	-	-
Tm	169	0.39	0.39	0.39	0.40	0.40	0.39	0.00	1%	5	0.39	0.1	26%	-	-	-	-	-
Yb	173	2.45	2.47	2.48	2.50	2.47	2.47	0.02	1%	5	2.5	0.3	12%	17	0.35	16	0.732	26.8
Lu	175	0.36	0.36	0.37	0.37	0.37	0.36	0.00	1%	5	0.4	0.06	15%	12	2.08	11	0.0614	93.9
Hf	179	1.79	1.99	1.59	1.96	1.60	1.78	0.19	11%	5	3.5	0.3	9%	7	11.19	10	0.000	100.0
Ta	181	0.65	0.61	0.63	0.63	0.61	0.63	0.02	3%	5	0.6	0.11	18%	9	0.71	9	0.499	50.1
Pb		51.7	53.1	53.3	52.6	52.0	52.5	0.7	1%	5	55	4	7%	30	3.11	33	0.004	99.6
Th	232	4.80	4.89	4.76	4.80	4.69	4.79	0.07	1%	5	5	0.4	8%	15	1.95	16	0.069	93.1
U	238	1.64	1.57	1.45	1.48	1.44	1.52	0.09	6%	5	1.5	0.3	20%	13	0.19	16	0.852	14.8

Onde

- a, b, c, d, e: 5 preparações independentes do material de referência
- s*: desvio padrão obtido neste trabalho
- s**: desvio padrão do valor de referência
- CV: coeficiente de variação
- N e M: tamanho da população utilizada para a obtenção dos valores deste trabalho e dos recomendados respectivamente
- t calculado: valor obtido pela equação 5 ou 6 (ver texto)
- α : nível de significância

Tabela 28 Resultados dos testes estatísticos (abertura por microondas)

JG-3		a	b	c	d	e	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de liberdade	α	Nível de confiança(%)
		(valores obtidos)									(valores de referência)				calculado			
Sc	45	8.06	8.17	8.38	7.96	8.74	8.14	0.18	2%	5	8.76	0.55	6%	8	2.93	9	0.017	98.3
Y	89	15.9	15.6	15.9	15.1	16.4	15.6	0.4	2%	5	17.3	1.5	9%	21	4.53	24	0.0002	100.0
Zr	90	51.3	54.6	65.0	57.2	67.4	57.0	5.8	10%	5	144	12	8%	21	15.59	24	0.0000	100.0
Nb	93	5.82	5.84	5.83	5.98	6.02	5.87	0.07	1%	5	5.88	0.85	14%	14	0.06	14	0.951	4.9
Ba	135	469	474	473	458	473	469	8	2%	5	466	44	9%	22	0.25	25	0.8016	19.8
La	139	21.9	19.8	23.3	20.4	22.7	21.3	1.6	7%	5	20.6	2.2	11%	17	0.69	20	0.500	50.0
Ce	140	43.1	41.1	47.1	42.0	46.1	43.3	2.7	6%	5	40.3	4.8	12%	19	1.34	22	0.194	80.6
Pr	141	4.70	4.68	5.27	4.77	5.23	4.85	0.28	6%	5	4.7	1.24	26%	9	0.36	9	0.729	27.1
Nd	143	17.0	17.0	18.6	17.2	18.7	17.4	0.8	4%	5	17.2	1.8	10%	15	0.28	18	0.780	22.0
Sm	147	3.20	3.33	3.54	3.31	3.54	3.34	0.14	4%	5	3.39	0.44	13%	17	0.39	20	0.704	29.6
Eu	151	0.95	0.92	0.95	0.94	0.97	0.94	0.01	2%	5	0.9	0.077	9%	15	1.82	17	0.088	91.2
Gd	157	2.86	2.93	3.15	2.87	3.16	2.95	0.13	5%	5	2.92	0.28	10%	8	0.25	11	0.806	19.4
Tb	159	0.40	0.41	0.43	0.42	0.44	0.41	0.01	3%	5	0.46	0.05	11%	10	2.65	11	0.023	97.7
Dy	161	2.32	2.40	2.49	2.36	2.50	2.39	0.07	3%	5	2.59	0.53	20%	11	1.22	11	0.251	74.9
Ho	165	0.52	0.55	0.56	0.55	0.58	0.55	0.02	3%	5	0.38	0.16	42%	6	2.55	5	0.051	94.9
Er	166	1.38	1.43	1.45	1.43	1.53	1.42	0.03	2%	5	1.52	0.36	24%	9	0.82	8	0.437	56.3
Tm	169	0.23	0.24	0.24	0.24	0.25	0.24	0.00	1%	5	0.24	0.048	20%	5	0.08	4	0.938	6.2
Yb	173	1.49	1.52	1.56	1.52	1.62	1.52	0.03	2%	5	1.77	0.35	20%	15	2.72	15	0.017	98.3
Lu	175	0.24	0.23	0.24	0.23	0.24	0.24	0.01	3%	5	0.26	0.049	19%	13	1.78	13	0.0979	90.2
Hf	179	1.58	1.55	1.94	1.69	1.95	1.69	0.18	10%	5	4.29	0.41	10%	10	13.39	13	0.000	100.0
Ta	181	0.63	0.58	0.61		0.65	0.62	0.03	5%	4	0.7	0.11	16%	8	2.02	9	0.078	92.2
Pb		11.6	11.0	11.2	11.0	11.4	11.2	0.3	2%	5	11.7	1.4	12%	14	1.32	15	0.207	79.3
Th	232	8.23	8.47	9.17	8.12	8.27	8.50	0.47	6%	5	8.28	0.65	8%	17	0.69	20	0.499	50.1
U	238	2.35	2.56	2.56	2.22	2.31	2.42	0.17	7%	5	2.21	0.41	19%	14	1.11	17	0.284	71.6

Onde

- a, b, c, d, e: 5 preparações independentes do material de referência
- s*: desvio padrão obtido neste trabalho
- s**: desvio padrão do valor de referência
- CV: coeficiente de variação
- N e M: tamanho da população utilizada para a obtenção dos valores deste trabalho e dos recomendados respectivamente
- t calculado: valor obtido pela equação 5 ou 6 (ver texto)
- α : nível de significância

Tabela 28 Resultados dos testes estatísticos (abertura por microondas)

YG-1		a	b	c	d	e	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de liberdade	α	Nível de confiança(%)
		(valores obtidos)									(valores de referência)				calculado			
Sc	45	4.48	4.16	4.29	4.17	4.29	4.28	0.13	3%	5	4.48	0.29	6%	34	1.55	37	0.129	87.1
Y	89	50.2	48.5	49.4	47.9	53.9	50.0	2.3	5%	5	54.4	2.4	4%	53	4.02	56	0.0002	100.0
Zr	90	222	208	223	205	199	211	11	5%	5	271	9	3%	53	13.59	56	0.0000	100.0
Nb	93	50.6	50.2	51.5	49.9	48.8	50.2	1.0	2%	5	48.78	2.17	4%	52	1.45	55	0.154	84.6
Ba	135	564	555	569	556	555	560	6	1%	5	535	17	3%	63	3.34	66	0.0014	99.9
La	139	64.8	62.1	63.7	63.7	65.6	64.0	1.3	2%	5	63.4	2.7	4%	44	0.46	47	0.644	35.6
Ce	140	131	125	129	128	133	129	3	2%	5	129.5	5.0	4%	45	0.11	48	0.910	9.0
Pr	141	16.2	15.7	15.9	16.0	16.1	16.0	0.2	1%	5	15.0	0.80	5%	25	5.22	25	0.00002	100.0
Nd	143	59.2	56.4	57.7	57.4	58.2	57.8	1.0	2%	5	56.7	2.5	4%	36	0.98	39	0.333	66.7
Sm	147	12.1	11.8	12.0	11.7	11.9	11.9	0.1	1%	5	11.44	0.63	6%	31	3.33	29	0.002	99.8
Eu	151	1.70	1.65	1.68	1.70	1.73	1.69	0.03	2%	5	1.635	0.121	7%	30	2.18	28	0.038	96.2
Gd	157	10.8	10.4	10.7	10.5	10.9	10.7	0.2	2%	5	10.85	0.61	6%	27	1.27	20	0.219	78.1
Tb	159	1.77	1.73	1.75	1.74	1.76	1.75	0.01	1%	5	1.70	0.13	7%	24	1.69	25	0.103	89.7
Dy	161	9.63	9.35	9.53	9.38	9.89	9.55	0.22	2%	5	9.93	0.56	6%	30	1.45	33	0.158	84.2
Ho	165	2.14	2.07	2.10	2.10	2.09	2.10	0.03	1%	5	1.96	0.14	7%	28	4.75	31	0.00005	100.0
Er	166	5.56	5.36	5.47	5.49	5.23	5.42	0.13	2%	5	5.30	0.33	6%	26	0.79	29	0.436	56.4
Tm	169	0.79	0.77	0.78	0.78	0.78	0.78	0.01	1%	5	0.74	0.062	8%	20	2.68	21	0.014	98.6
Yb	173	4.97	4.83	4.91	4.91	4.92	4.91	0.05	1%	5	4.73	0.30	6%	30	2.91	33	0.006	99.4
Lu	175	0.71	0.69	0.71	0.71	0.74	0.71	0.02	3%	5	0.69	0.058	8%	29	1.68	21	0.1080	89.2
Hf	179	7.59	7.13	7.70	7.23	7.53	7.43	0.24	3%	5	8.07	0.47	6%	25	2.93	28	0.007	99.3
Ta	181	103	94.9	109	108	84.9	99.9	10.1	10%	5	95.6	3.85	4%	25	1.71	28	0.098	90.2
Pb		23.9	22.5	22.9	22.8	23.0	23.0	0.5	2%	5	22.5	1.1	5%	47	1.05	50	0.297	70.3
Th	232	22.7	21.7	21.7	22.1	22.6	22.2	0.5	2%	5	22.45	1.12	5%	45	0.58	48	0.565	43.5
U	238	3.05	2.92	3.02	2.91	3.33	3.04	0.17	6%	5	2.94	0.20	7%	34	1.13	37	0.268	73.2

Onde

- a, b, c, d, e: 5 preparações independentes do material de referência
- s*: desvio padrão obtido neste trabalho
- s**: desvio padrão do valor de referência
- CV: coeficiente de variação
- N e M: tamanho da população utilizada para a obtenção dos valores deste trabalho e dos recomendados respectivamente
- t calculado: valor obtido pela equação 5 ou 6 (ver texto)
- α : nível de significância

Tabela 28 Resultados dos testes estatísticos (abertura por microondas)

RGM-1		a	b	c	d	e	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de liberdade	α	Nível de confiança(%)
		(valores obtidos)									(valores de referência)				calculado			
Sc	45	4.48	4.36	4.35	4.10	4.12	4.28	0.17	4%	5	4.4	0.3	7%	14	0.82	17	0.425	57.5
Y	89	21.6	21.3	21.6	20.9	22.4	21.5	0.5	3%	5	25	4	16%	13	3.04	13	0.009	99.1
Zr	90	203	200	203	197	184	197	8	4%	5	219	20	9%	17	2.32	20	0.0308	96.9
Nb	93	8.67	8.58	8.66	8.43	8.62	8.59	0.10	1%	5	8.9	0.6	7%	11	1.65	11	0.128	87.2
Ba	135	840	840	848	836	832	839	6	1%	5	810	50	6%	24	2.78	26	0.0101	99.0
La	139	23.2	23.3	23.5	23.4	24.7	23.6	0.6	3%	5	24	1.1	5%	15	0.71	18	0.488	51.2
Ce	140	47.4	47.4	47.7	47.5	48.5	47.7	0.5	1%	5	47	4	9%	19	0.73	20	0.474	52.6
Pr	141	5.53	5.55	5.57	5.57	5.43	5.53	0.06	1%	5	4.7	0.5	11%	6	4.04	5	0.010	99.0
Nd	143	19.8	19.8	19.9	19.9	19.5	19.8	0.2	1%	5	19	1	5%	15	2.88	16	0.012	98.8
Sm	147	4.04	4.04	4.09	4.08	3.98	4.05	0.04	1%	5	4.3	0.3	7%	19	3.56	20	0.002	99.8
Eu	151	0.56	0.58	0.57	0.62	0.60	0.59	0.02	4%	5	0.66	0.08	12%	15	3.22	18	0.005	99.5
Gd	157	3.54	3.62	3.53	3.61	3.70	3.60	0.07	2%	5	3.7	0.4	11%	14	0.89	15	0.391	60.9
Tb	159	0.60	0.61	0.60	0.61	0.59	0.60	0.01	2%	5	0.66	0.06	9%	10	3.05	10	0.014	98.6
Dy	161	3.81	3.84	3.88	3.85	3.38	3.75	0.21	6%	5	4.08	0.12	3%	7	3.46	10	0.006	99.4
Ho	165	0.80	0.80	0.80	0.80	0.77	0.80	0.01	2%	5	0.95	0.22	23%	5	1.57	4	0.191	80.9
Er	166	2.22	2.19	2.21	2.22	2.18	2.20	0.02	1%	5	2.6	0.3	12%	5	2.96	4	0.042	95.8
Tm	169	0.37	0.37	0.37	0.37	0.36	0.37	0.01	2%	5	0.37	0.04	11%	7	0.18	7	0.864	13.6
Yb	173	2.47	2.54	2.48	2.51	2.41	2.48	0.05	2%	5	2.6	0.3	12%	22	1.74	24	0.095	90.5
Lu	175	0.37	0.38	0.38	0.39	0.40	0.38	0.01	2%	5	0.41	0.03	7%	10	2.55	11	0.0268	97.3
Hf	179	6.03	6.04	6.08	6.02	6.00	6.03	0.03	0%	5	6.2	0.3	5%	11	1.82	10	0.099	90.1
Ta	181	1.16	1.26	1.21	1.19	1.05	1.17	0.08	7%	5	0.95	0.1	11%	11	4.44	14	0.001	99.9
Pb		23.3	24.0	23.6	24.0	23.8	23.8	0.3	1%	5	24	3	13%	10	0.25	9	0.807	19.3
Th	232	14.9	15.2	14.9	15.1	14.9	15.0	0.1	1%	5	15.1	1.3	9%	14	0.26	14	0.799	20.1
U	238	5.84	5.96	5.82	5.88	6.09	5.92	0.11	2%	5	5.8	0.5	9%	11	0.75	12	0.470	53.0

Onde

- a, b, c, d, e: 5 preparações independentes do material de referência
- s*: desvio padrão obtido neste trabalho
- s**: desvio padrão do valor de referência
- CV: coeficiente de variação
- N e M: tamanho da população utilizada para a obtenção dos valores deste trabalho e dos recomendados respectivamente
- t calculado: valor obtido pela equação 5 ou 6 (ver texto)
- α : nível de significância

Tabela 28 Resultados dos testes estatísticos (abertura por microondas)

JB-3		a	b	c	d	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de liberdade	α	Nível de confiança(%)
		(valores obtidos)								(valores de referência)				calculado			
Sc	45	31.6	31.5	31.2	30.0	31.1	0.7	2%	4	33.8	2.7	8%	24	1.99	26	0.057	94.3
Y	89	24.6	24.4	24.2	23.3	24.1	0.6	2%	4	26.9	3	11%	39	4.99	27	0.00003	100.0
Zr	90	96.3	95.3	95.2	92.0	94.7	1.9	2%	4	97.8	7.4	8%	37	0.82	39	0.4171	58.3
Nb	93	2.13	2.11	2.10	2.01	2.09	0.06	3%	4	2.47	0.85	34%	21	2.03	21	0.056	94.4
Ba	135	239	239	237	231	237	4	2%	4	245	26	11%	47	1.97	37	0.0569	94.3
La	139	7.84	7.89	7.79	7.62	7.79	0.12	2%	4	8.81	0.77	9%	34	7.08	33	0.00000	100.0
Ce	140	22.1	22.1	21.9	21.4	21.9	0.3	1%	4	21.5	1.7	8%	35	1.14	29	0.265	73.5
Pr	141	3.30	3.32	3.27	3.21	3.28	0.05	1%	4	3.26	0.42	13%	14	0.15	14	0.881	11.9
Nd	143	15.9	15.8	15.8	15.4	15.7	0.2	1%	4	15.6	2.1	13%	29	0.21	31	0.837	16.3
Sm	147	4.27	4.31	4.29	4.17	4.26	0.06	2%	4	4.27	0.24	6%	32	0.09	34	0.930	7.0
Eu	151	1.38	1.36	1.35	1.35	1.36	0.01	1%	4	1.32	0.12	9%	29	1.74	31	0.093	90.7
Gd	157	4.58	4.69	4.58	4.48	4.58	0.08	2%	4	4.67	0.64	14%	17	0.54	18	0.594	40.6
Tb	159	0.73	0.75	0.74	0.73	0.74	0.01	1%	4	0.73	0.087	12%	22	0.42	23	0.675	32.5
Dy	161	4.99	5.06	5.03	4.85	4.98	0.09	2%	4	4.54	0.37	8%	17	4.41	19	0.0003	100.0
Ho	165	0.97	0.98	0.96	0.96	0.97	0.01	1%	4	0.8	0.15	19%	15	4.32	14	0.001	99.9
Er	166	2.48	2.47	2.48	2.42	2.46	0.03	1%	4	2.49	0.45	18%	18	0.26	18	0.801	19.9
Tm	169	0.37	0.38	0.38	0.37	0.38	0.00	1%	4	0.42	0.051	12%	12	2.86	12	0.016	98.4
Yb	173	2.39	2.41	2.42	2.38	2.40	0.02	1%	4	2.55	0.47	18%	32	1.82	32	0.079	92.1
Lu	175	0.35	0.36	0.36	0.35	0.35	0.00	1%	4	0.39	0.059	15%	27	3.08	26	0.0048	99.5
Hf	179	2.65	2.64	2.62	2.55	2.62	0.04	2%	4	2.67	0.12	4%	19	0.86	21	0.398	60.2
Ta	181	0.11	0.10	0.11	0.12	0.11	0.01	9%	4	0.15	0.045	30%	13	3.10	14	0.008	99.2
Pb		6.28	4.83	4.75	4.70	5.14	0.76	15%	4	5.58	1.87	34%	24	0.46	26	0.650	35.0
Th	232	1.30	1.31	1.29	1.29	1.30	0.01	1%	4	1.27	0.29	23%	27	0.52	26	0.605	39.5
U	238	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.00	1%	4	0.48	0.087	18%	27	2.39	27	0.025	97.5

Onde

- a, b, c, d, e: 5 preparações independentes do material de referência
- s*: desvio padrão obtido neste trabalho
- s**: desvio padrão do valor de referência
- CV: coeficiente de variação
- N e M: tamanho da população utilizada para a obtenção dos valores deste trabalho e dos recomendados respectivamente
- t calculado: valor obtido pela equação 5 ou 6 (ver texto)
- α : nível de significância

Tabela 28 Resultados dos testes estatísticos (abertura por microondas)

SDC-1		a	b	c	d	e	f	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de	α	Nível de
		(valores obtidos)										(valores de referência)				calculado	liberdade		confiança(%)
Sc	45	14.5	14.7	14.7	14.7	14.2	14.2	14.5	0.2	1%	6	17	2	12%	15	4.71	15	0.0003	100.0
Y	89	33.9	34.7	34.0	34.9	32.9	35.9	34.1	0.8	2%	6	40	6	15%	12	3.37	12	0.006	99.4
Zr	90	169	176	146	172	160	149	165	12	7%	6	290	30	10%	9	11.22	11	0.00000	100.0
Nb	93	18.4	20.0	18.3	18.7	18.0	17.9	18.7	0.8	4%	6	18	3	17%	9	0.66	9	0.528	47.2
Ba	135	669	675	669	665	647	654	665	11	2%	6	630	60	10%	19	2.44	21	0.024	97.6
La	139	43.8	43.0	43.4	44.5	42.0	44.6	43.3	0.9	2%	6	42	3	7%	19	1.71	23	0.101	89.9
Ce	140	92.6	90.8	91.9	94.0	88.5	94.3	91.6	2.1	2%	6	93	7	8%	19	0.80	23	0.434	56.6
Pr	141	11.6	11.4	11.5	11.8	11.1	11.5	11.5	0.3	2%	6	9.8	1.1	11%	7	3.91	7	0.008	99.2
Nd	143	43.3	42.5	42.9	43.9	41.5	43.0	42.8	0.9	2%	6	40	4	10%	19	2.87	22	0.009	99.1
Sm	147	8.46	8.23	8.40	8.59	8.15	8.42	8.37	0.17	2%	6	8.2	0.5	6%	20	1.25	23	0.225	77.5
Eu	151	1.67	1.66	1.70	1.72	1.66	1.70	1.68	0.03	2%	6	1.71	0.1	7%	16	0.87	19	0.396	60.4
Gd	157	6.88	6.78	6.92	7.22	6.73	7.15	6.91	0.19	3%	6	7.2	0.4	6%	14	1.70	18	0.105	89.5
Tb	159	1.10	1.08	1.11	1.13	1.07	1.11	1.10	0.02	2%	6	1.18	0.14	12%	11	1.85	11	0.091	90.9
Dy	161	6.82	6.70	6.89	6.99	6.56	6.33	6.79	0.17	2%	6	6.7	0.9	13%	10	0.32	10	0.756	24.4
Ho	165	1.37	1.42	1.41	1.43	1.36	1.38	1.40	0.03	2%	6	1.5	0.3	20%	6	0.83	5	0.445	55.5
Er	166	3.75	3.86	3.78	3.90	3.65	3.64	3.79	0.10	3%	6	4.1	0.7	17%	6	1.08	5	0.328	67.2
Tm	169	0.57	0.59	0.57	0.58	0.54	0.55	0.57	0.02	3%	6	0.65	0.10	15%	9	2.32	9	0.049	95.1
Yb	173	3.66	3.80	3.66	3.76	3.56	3.56	3.69	0.10	3%	6	4.0	0.7	18%	18	1.83	19	0.084	91.6
Lu	175	0.53	0.56	0.54	0.56	0.52	0.56	0.54	0.02	3%	6	0.53	0.11	21%	11	0.39	11	0.7038	29.6
Hf	179	4.94	5.14	4.29	5.13	4.73	4.52	4.85	0.35	7%	6	8.3	0.2	2%	8	23.37	12	0.00000	100.0
Ta	181	1.35	2,65*	1.34	1.82	1.36	1.32	1.44	0.214	15%	5	1.2	0.19	16%	9	2.07	12	0.061	93.9
Pb		24.0	23.4	23.9	23.7	23.4	24.3	23.7	0.3	1%	6	25	2	8%	8	1.85	7	0.106	89.4
Th	232	11.9	11.8	11.8	11.8	11.5	12.2	11.8	0.2	1%	6	12.1	0.9	7%	11	1.24	11	0.240	76.0
U	238	3.00	2.83	2.89	3.04	2.86	3.28	2.92	0.09	3%	6	3.14	0.20	6%	8	2.46	12	0.030	97.0

Onde

- a, b, c, d, e: 5 preparações independentes do material de referência
- s*: desvio padrão obtido neste trabalho
- s**: desvio padrão do valor de referência
- CV: coeficiente de variação
- N e M: tamanho da população utilizada para a obtenção dos valores deste trabalho e dos recomendados respectivamente
- t calculado: valor obtido pela equação 5 ou 6 (ver texto)
- α : nível de significância

Figura 10 Representação gráfica dos resultados do teste t obtidos em ataque por microondas

Sc 45

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	18.3	0.4	19.6	1.8
SDC-1	14.5	0.2	17	2
JGb-1	33.0	0.5	35.8	2.1
DR-N	27.0	1	28	1.6
JG-3	8.14	0.18	8.76	0.55
SY-4	1.18	0.1	1.1	0.1
YG-1	4.28	0.13	4.48	0.286
RGM-1	4.28	0.17	4.4	0.3
JB-3	31.1	0.7	33.8	2.7

Y 89

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	16.4	0.4	18.3	2.7
SDC-1	34.1	0.8	40	6
JGb-1	10.0	0.1	10.4	2.4
DR-N	25.9	0.6	26	3
JG-3	15.6	0.4	17.3	1.5
SY-4	113	4	119	2
YG-1	50.0	2.3	54.4	2.4
RGM-1	21.5	0.5	25	4
JB-3	24.1	0.6	26.9	3

Zr 90

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	110	2	116	14
SDC-1	165	12	290	30
JGb-1	41.3	0.6	32.8	6.8
DR-N	63.5	7	125	9
JG-3	57.0	5.8	144	12
SY-4	385	50	517	16
YG-1	211	11	271	9
RGM-1	197	8	219	20
JB-3	94.7	1.9	97.8	7.4

Figura 11 Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque em microondas). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente. Valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Nb 93

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	9.20	0.7	9.5	1.2
SDC-1	18.7	0.8	18	3
JGb-1	2.40	0.08	3.3	1.3
DR-N	7.16	0.11	7	2
JG-3	5.87	0.07	5.9	0.9
SY-4	13.5	0.4	13	1
YG-1	50.2	1	48.8	2.2
RGM-1	8.59	0.1	8.9	0.6
JB-3	2.09	0.06	2.5	0.9

Ba 135

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	314	8	321	28
SDC-1	665	11	630	60
JGb-1	62.7	2.7	64.3	17.1
DR-N	398	3	385	6
JG-3	469	8	466	44
SY-4	354	5	340	5
YG-1	560	6	534.9	16.6
RGM-1	839	6	810	50
JB-3	237	4	245	26

La 139

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	15.4	0.2	15.8	1.4
SDC-1	43.3	0.9	42	3
JGb-1	2.72	0.06	3.6	0.6
DR-N	21.3	0.2	21.5	1.5
JG-3	21.3	1.6	20.6	2.2
SY-4	60.0	0.9	58	1
YG-1	64.0	1.3	63.4	2.7
RGM-1	23.6	0.6	24	1.1
JB-3	7.79	0.12	8.81	0.77

Figura 11(cont.) Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque em microondas). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente. Valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Ce 140

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	33.5	0.5	32.7	2.9
SDC-1	91.6	2.1	93	7
JGb-1	9.09	0.16	8.2	1
DR-N	46.7	0.2	46	3
JG-3	43.3	2.7	40.3	4.8
SY-4	124	2	122	2
YG-1	129	3	129.5	5
RGM-1	47.7	0.5	47	4
JB-3	21.9	0.3	21.5	1.7

Pr 141

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	3.78	0.05	3.8	1
SDC-1	11.5	0.3	9.8	1.1
JGb-1	1.10	0.01	1.1	0.1
DR-N	5.95	0.04	5.7	0.4
JG-3	4.85	0.28	4.7	1.2
SY-4	16.1	0.3	15	0.3
YG-1	16.0	0.2	15	0.8
RGM-1	5.53	0.06	4.7	0.5
JB-3	3.28	0.05	3.26	0.5

Nd 143

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	14.3	0.2	13.9	1.3
SDC-1	42.8	0.9	40	4
JGb-1	5.23	0.08	5.47	0.83
DR-N	24.0	0.15	23.5	1
JG-3	17.4	0.8	17.2	1.8
SY-4	60.8	0.9	57	1
YG-1	57.8	1	56.7	2.5
RGM-1	19.8	0.2	19	1
JB-3	15.7	0.2	15.6	2.1

Figura 11(cont.) Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque em microondas). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente. Valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Sm 147

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	3.10	0.04	3.1	0.3
SDC-1	8.37	0.17	8.2	0.5
JGb-1	1.46	0.01	1.5	0.2
DR-N	5.38	0.03	5.4	0.3
JG-3	3.34	0.14	3.4	0.4
SY-4	13.3	0.3	12.7	0.4
YG-1	11.9	0.1	11.4	0.6
RGM-1	4.05	0.04	4.3	0.3
JB-3	4.26	0.06	4.3	0.2

Eu 151

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	0.91	0.01	0.93	0.1
SDC-1	1.68	0.03	1.71	0.12
JGb-1	0.65	0.01	0.62	0.052
DR-N	1.54	0.02	1.45	0.1
JG-3	0.94	0.01	0.9	0.077
SY-4	2.12	0.03	2	0.04
YG-1	1.69	0.03	1.635	0.121
RGM-1	0.59	0.02	0.66	0.08
JB-3	1.36	0.01	1.32	0.12

Gd 157

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JÁ-2	2.89	0.04	3.06	0.41
SDC-1	6.91	0.19	7.2	0.4
JGb-1	1.58	0.05	1.61	0.14
DR-N	5.10	0.12	4.7	0.5
JG-3	2.95	0.13	2.92	0.28
SY-4	14.6	0.3	14	0.5
YG-1	10.7	0.2	10.85	0.61
RGM-1	3.60	0.07	3.7	0.4
JB-3	4.58	0.08	4.67	0.64

Figura 11(cont.) Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque em microondas). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente. Valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Tb 159

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	0.48	0.01	0.44	0.082
SDC-1	1.10	0.02	1.18	0.14
JGb-1	0.27	0.01	0.29	0.071
DR-N	0.81	0.01	0.77	0.14
JG-3	0.42	0.01	0.46	0.05
SY-4	2.80	0.08	2.6	0.1
YG-1	1.75	0.01	1.705	0.126
RGM-1	0.60	0.01	0.66	0.06
JB-3	0.74	0.01	0.73	0.087

Dy 161

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	2.82	0.09	2.8	0.64
SDC-1	6.79	0.17	6.7	0.9
JGb-1	1.72	0.04	1.56	0.37
DR-N	5.18	0.05	4.6	0.4
JG-3	2.39	0.07	2.59	0.53
SY-4	20.8	1.5	18.2	0.6
YG-1	9.55	0.22	9.93	0.56
RGM-1	3.75	0.21	4.08	0.12
JB-3	4.98	0.09	4.54	0.37

Ho 165

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	0.61	0.01	0.5	0.15
SDC-1	1.40	0.03	1.5	0.3
JGb-1	0.35	0.01	0.33	0.052
DR-N	1.02	0.01	1	0.1
JG-3	0.55	0.02	0.38	0.16
SY-4	4.80	0.16	4.3	0.1
YG-1	2.10	0.03	1.963	0.142
RGM-1	0.80	0.01	0.95	0.22
JB-3	0.97	0.01	0.8	0.15

Figura 11(cont.) Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque em microondas). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente. Valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Er 166

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	1.56	0.03	1.48	0.46
SDC-1	3.79	0.11	4.1	0.7
JGb-1	0.82	0.015	1.04	0.24
DR-N	2.62	0.03	2.5	0.25
JG-3	1.42	0.03	1.52	0.36
SY-4	14.4	0.7	14.2	0.5
YG-1	5.42	0.13	5.3	0.33
RGM-1	2.21	0.02	2.6	0.3
JB-3	2.46	0.03	2.49	0.45

Tm 169

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	0.25	0.00	0.28	0.056
SDC-1	0.57	0.02	0.65	0.1
JGb-1	0.14	0.00	0.16	0.033
DR-N	0.39	0.00	0.39	0.1
JG-3	0.24	0.00	0.24	0.048
SY-4	2.31	0.06	2.3	0.1
YG-1	0.78	0.01	0.743	0.062
RGM-1	0.37	0.01	0.37	0.04
JB-3	0.38	0.01	0.42	0.051

Yb 173

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	1.57	0.02	1.62	0.4
SDC-1	3.69	0.11	4	0.7
JGb-1	0.85	0.01	1.06	0.3
DR-N	2.47	0.02	2.5	0.3
JG-3	1.52	0.03	1.77	0.35
SY-4	15.5	0.5	14.8	0.4
YG-1	4.91	0.05	4.735	0.3
RGM-1	2.48	0.05	2.6	0.3
JB-3	2.4	0.02	2.55	0.47

Figura 11(cont.) Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque em microondas). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente. Valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Lu 175				
Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	0.23	0.00	0.27	0.03
SDC-1	0.54	0.02	0.53	0.11
JGb-1	0.12	0.00	0.15	0.025
DR-N	0.36	0.00	0.4	0.06
JG-3	0.23	0.01	0.26	0.049
SY-4	2.15	0.07	2.1	0.1
YG-1	0.71	0.02	0.69	0.058
RGM-1	0.38	0.01	0.41	0.03
JB-3	0.35	0.00	0.39	0.059

Hf 179				
Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	2.78	0.06	2.86	0.25
SDC-1	4.85	0.35	8.3	0.2
JGb-1	0.74	0.02	0.88	0.19
DR-N	1.78	0.19	3.5	0.3
JG-3	1.69	18	4.29	0.41
SY-4	6.79	0.79	10.6	0.4
YG-1	7.43	0.24	8.074	0.472
RGM-1	6.03	0.03	6.2	0.3
JB-3	2.62	0.04	2.67	0.12

Ta 181				
Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	0.69	0.01	0.8	0.21
SDC-1	1.44	0.21	1.21	0.19
JGb-1	0.13	0.04	0.18	0.076
DR-N	0.63	0.02	0.6	0.11
JG-3	0.62	0.03	0.7	0.11
SY-4	0.89	0.03	0.9	0.1
YG-1	99.9	10.1	95.55	3.848
RGM-1	1.17	0.08	0.95	0.1
JB-3	0.11	0.01	0.15	0.045

Figura 11(cont.) Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque em microondas). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente. Valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Pb				
Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	18.8	0.4	19.2	2.2
SDC-1	23.7	0.3	25	2
JGb-1	1.68	0.023	1.9	0.7
DR-N	52.5	0.7	55	4
JG-3	11.2	0.3	11.7	1.4
SY-4	11.6	1.7	10	1
YG-1	23.0	0.5	22.5	1.1
RGM-1	23.8	0.3	24	3
JB-3	5.14	0.76	5.6	1.9

Th 232				
Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	4.83	0.05	5.03	0.58
SDC-1	11.8	0.2	12.1	0.9
JGb-1	0.490	0.022	0.48	0.1
DR-N	4.79	0.07	5	0.4
JG-3	8.50	0.47	8.28	0.65
SY-4	1.50	0.27	1.4	0.2
YG-1	22.2	0.5	22.45	1.12
RGM-1	15.0	0.1	15.5	1.3
JB-3	1.30	0.01	1.27	0.29

U 238				
Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	2.19	0.03	2.21	0.24
SDC-1	2.92	0.09	3.14	0.2
JGb-1	0.09	0.01	0.13	0.048
DR-N	1.52	0.09	1.5	0.3
JG-3	2.42	0.17	2.21	0.41
SY-4	0.78	0.11	0.8	0.1
YG-1	3.04	0.17	2.939	0.2
RGM-1	5.92	0.11	5.8	0.5
JB-3	0.44	0	0.48	0.087

Figura 11(cont.) Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque em microondas). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente. Valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Tabela 29 Resultados dos testes estatísticos (abertura por fusão alcalina). Valores em ppm.

JA-2		a	b	c	d	e	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de	α	Nível de
		(valores obtidos)									(valores de referência)				calculado	liberdade		confiança(%)
Sc	45	20.8	21.4	20.9	18.6	18.4	20.0	1.4	7%	5	19.6	1.8	9%	19	0.48	22	0.635	36.5
Y	89	16.6	17.5	16.4	15.9	16.0	16.5	0.6	4%	5	18.3	2.7	15%	28	3.11	29	0.004	99.6
La	139	15.2	16.1	15.3	14.6	14.7	15.2	0.6	4%	5	15.8	1.4	9%	26	0.96	29	0.347	65.3
Ce	140	32.5	33.9	32.2	31.8	31.4	32.4	1.0	3%	5	32.7	2.9	9%	26	0.25	29	0.801	19.9
Pr	141	3.58	3.73	3.54	3.41	3.48	3.55	0.12	3%	5	3.84	1.04	27%	11	0.92	11	0.379	62.1
Nd	143	14.1	14.6	13.8	13.7	13.6	13.9	0.4	3%	5	13.9	1.3	9%	20	0.10	22	0.919	8.1
Sm	147	3.16	3.17	3.12	3.08	3.08	3.12	0.04	1%	5	3.11	0.34	11%	25	0.20	27	0.841	15.9
Eu	151	0.95	0.93	0.91	0.91	0.90	0.92	0.02	2%	5	0.93	0.1	11%	22	0.40	25	0.694	30.6
Gd	157	2.74	2.94	2.75	2.66	2.67	2.75	0.11	4%	5	3.06	0.41	13%	12	2.39	14	0.032	96.8
Tb	159	0.44	0.47	0.43	0.43	0.43	0.44	0.02	4%	5	0.44	0.082	19%	11	0.04	12	0.967	3.3
Dy	161	2.69	2.76	2.64	2.57	2.58	2.65	0.08	3%	5	2.8	0.64	23%	14	0.87	14	0.400	60.0
Ho	165	0.63	0.64	0.62	0.60	0.60	0.62	0.02	3%	5	0.5	0.15	30%	9	2.28	8	0.052	94.8
Er	166	1.59	1.66	1.57	1.52	1.53	1.57	0.06	4%	5	1.48	0.46	31%	12	0.69	12	0.506	49.4
Tm	169	0.26	0.26	0.25	0.24	0.25	0.25	0.01	3%	5	0.28	0.056	20%	7	1.38	6	0.216	78.4
Yb	173	1.59	1.58	1.56	1.50	1.52	1.55	0.04	2%	5	1.62	0.4	25%	23	0.82	24	0.419	58.1
Lu	175	0.23	0.25	0.24	0.22	0.23	0.23	0.01	5%	5	0.27	0.03	11%	18	2.53	21	0.0194	98.1

DR-N		a	b	c	d	e	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de	α	Nível de
		(valores obtidos)									(valores de referência)				calculado	liberdade		confiança(%)
Sc	45	28.0	27.5	28.6	29.2		28.3	0.7	3%	4	28	1.6	6%	15	0.39	17	0.698	30.2
Y	89	24.4	24.3	24.7	26.2		24.9	0.9	4%	4	26	3	12%	21	0.70	23	0.491	50.9
La	139	18.6	18.4	19.2	20.8		19.3	1.1	6%	4	21.5	1.5	7%	20	2.82	22	0.010	99.0
Ce	140	46.9	46.8	47.7	50.8		48.1	1.9	4%	4	46	3	7%	12	1.29	14	0.217	78.3
Pr	141	5.00	4.96	5.10	5.53		5.15	0.26	5%	4	5.7	0.44	8%	5	2.20	7	0.064	93.6
Nd	143	20.7	20.6	21.0	22.9		21.3	1.08	5%	4	23.5	1.0	4%	17	3.85	19	0.0011	99.9
Sm	147	4.72	4.71	4.78	5.25		4.87	0.26	5%	4	5.4	0.28	5%	16	3.46	18	0.0028	99.7
Eu	151	1.33	1.34	1.35	1.54		1.39	0.10	7%	4	1.45	0.1	7%	15	1.05	17	0.309	69.1
Gd	157	4.22	4.25	4.34	4.88		4.42	0.31	7%	4	4.7	0.5	11%	13	1.03	15	0.320	68.0
Tb	159	0.66	0.67	0.68	0.77		0.70	0.05	7%	4	0.77	0.14	18%	9	1.00	11	0.340	66.0
Dy	161	3.88	3.92	3.99	4.43		4.06	0.26	6%	4	4.6	0.4	9%	6	2.39	8	0.044	95.6
Ho	165	0.88	0.88	0.90	1.00		0.91	0.06	6%	4	1	0.1	10%		-	-	-	-
Er	166	2.26	2.27	2.32	2.58		2.36	0.15	6%	4	2.5	0.25	10%		-	-	-	-
Tm	169	0.34	0.35	0.35	0.39		0.36	0.02	5%	4	0.39	0.1	26%		-	-	-	-
Yb	173	2.18	2.17	2.22	2.48		2.26	0.15	6%	4	2.5	0.3	12%	17	1.52	19	0.145	85.5
Lu	175	0.32	0.32	0.33	0.36		0.33	0.02	6%	4	0.4	0.06	15%	12	2.16	14	0.0484	95.2

Tabela 29 (cont.) Resultados dos testes estatísticos (abertura por fusão alcalina)

SDC-1		a	b	c	d	e	f	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de	α	Nível de
		(valores obtidos)						(valores de referência)								calculado	liberdade		confiança(%)
Sc	45	16.6	16.7	17.4	17.5	17.0	16.8	17.0	0.4	2%	6	17	2	12%	15	0.04	16	0.9715	2.9
Y	89	37.7	37.5	38.2	38.8	38.4	37.9	38.1	0.5	1%	6	40	6	15%	12	1.09	11	0.299	70.1
La	139	42.1	42.3	43.8	43.4	42.9	42.7	42.9	0.7	2%	6	42	3	7%	19	1.16	22	0.257	74.3
Ce	140	91.3	90.2	93.0	92.4	91.5	91.6	91.7	0.9	1%	6	93	7	8%	19	0.81	20	0.429	57.1
Pr	141	10.8	10.8	11.1	11.0	10.9	10.9	10.9	0.1	1%	6	9.8	1.1	11%	7	2.69	6	0.036	96.4
Nd	143	41.1	40.7	42.0	41.3	40.7	41.2	41.2	0.5	1%	6	40	4	10%	19	1.25	20	0.225	77.5
Sm	147	8.16	7.98	8.31	8.26	8.16	8.18	8.17	0.11	1%	6	8.2	0.5	6%	20	0.22	23	0.827	17.3
Eu	151	1.77	1.73	1.78	1.74	1.75	1.75	1.75	0.02	1%	6	1.71	0.1	7%	16	1.44	17	0.167	83.3
Gd	157	7.54	7.38	7.77	7.84	7.51	7.54	7.60	0.17	2%	6	7.2	0.4	6%	14	3.11	18	0.006	99.4
Tb	159	1.11	1.09	1.14	1.15	1.13	1.10	1.12	0.02	2%	6	1.18	0.14	12%	11	1.38	11	0.197	80.3
Dy	161	6.41	6.29	6.46	6.57	6.49	6.35	6.43	0.10	2%	6	6.7	0.9	13%	10	0.94	9	0.370	63.0
Ho	165	1.43	1.41	1.44	1.48	1.47	1.44	1.45	0.03	2%	6	1.5	0.3	20%	6	0.44	5	0.676	32.4
Er	166	4.00	3.97	4.02	4.17	4.10	4.02	4.05	0.08	2%	6	4.1	0.7	17%	6	0.18	5	0.861	13.9
Tm	169	0.61	0.61	0.62	0.65	0.63	0.62	0.62	0.01	2%	6	0.65	0.10	15%	9	0.81	8	0.439	56.1
Yb	173	4.10	4.09	4.17	4.33	4.21	4.08	4.16	0.10	2%	6	4.0	0.7	18%	18	0.96	19	0.350	65.0
Lu	175	0.61	0.62	0.62	0.65	0.64	0.62	0.63	0.016	2%	6	0.53	0.11	21%	11	2.87	11	0.0167	98.3

JGb-1		a	b	c	d	e	f	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de	α	Nível de
		(valores obtidos)						(valores de referência)								calculado	liberdade		confiança(%)
Sc	45	38.3	38.5	39.5	37.6	38.0	36.27	38.0	1.1	3%	6	35.8	2.1	6%	21	2.48	25	0.02035	98.0
Y	89	9.79	9.4	9.7	9.2	9.5	9.48	9.5	0.2	2%	6	10.4	2.4	23%	35	2.12	37	0.041	95.9
La	139	2.93	2.83	4.14	3.66	3.06	2.869	3.25	0.53	16%	6	3.6	0.56	16%	30	1.41	34	0.16709	83.3
Ce	140	8.1	8.0	8.7	7.9	8.1	8.1	8.2	0.3	3%	6	8.17	1	12%	30	0.06	30	9.5E-01	4.5
Pr	141	1.05	1.03	1.26	1.13	1.07	1.059	1.10	0.09	8%	6	1.13	0.14	12%	12	0.44	16	0.664	33.6
Nd	143	5.46	5.35	5.84	5.31	5.47	5.488	5.49	0.19	3%	6	5.47	0.83	15%	21	0.09	25	0.929	7.1
Sm	147	1.64	1.62	1.69	1.57	1.65	1.648	1.63	0.04	2%	6	1.49	0.19	13%	26	3.58	30	0.0012	99.9
Eu	151	0.63	0.61	0.63	0.57	0.60	0.61	0.61	0.021	3%	6	0.62	0.052	8%	26	0.52	30	0.605	39.5
Gd	157	1.19	1.16	1.28	1.00	1.20	1.166	1.17	0.09	8%	6	1.61	0.14	9%	13	7.07	17	1.9E-06	100.0
Tb	159	0.23	0.23	0.24	0.21	0.23	0.22	0.22	0.011	5%	6	0.29	0.071	24%	18	3.79	19	0.0012	99.9
Dy	161	1.54	1.48	1.58	1.42	1.54	1.502	1.51	0.06	4%	6	1.56	0.37	24%	18	0.56	19	0.583	41.7
Ho	165	0.38	0.37	0.39	0.35	0.38	0.37	0.38	0.01	4%	6	0.33	0.052	16%	13	2.93	15	0.011	98.9
Er	166	0.90	0.88	0.94	0.81	0.92	0.89	0.89	0.04	5%	6	1.04	0.24	23%	16	2.40	17	0.028	97.2
Tm	169	0.16	0.16	0.16	0.14	0.16	0.15	0.15	0.01	3%	6	0.16	0.033	21%	10	0.59	10	0.568	43.2
Yb	173	0.91	0.88	0.94	0.82	0.91	0.87	0.89	0.04	5%	6	1.06	0.3	28%	27	2.89	29	0.0073	99.3
Lu	175	0.13	0.13	0.14	0.12	0.13	0.13	0.13	0.01	5%	6	0.15	0.03	17%	24	3.51	28	0.0016	99.8

Tabela 29 (cont.) Resultados dos testes estatísticos (abertura por fusão alcalina)

JG-3		a	b	c	d	e	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de	α	Nível de
		(valores obtidos)									(valores de referência)				calculado	liberdade		confiança(%)
Sc	45	8.72	8.44	8.89	8.40		8.61	0.24	3%	4	8.76	0.55	6%	8	0.51	10	0.624	37.6
Y	89	15.2	14.9	15.6	15.1		15.2	0.3	2%	4	17.3	1.5	9%	21	5.90	23	6.2E-06	100.0
La	139	18.4	17.4	18.3	16.9		17.7	0.7	4%	4	20.6	2.2	11%	17	4.48	16	3.8E-04	100.0
Ce	140	38.7	40.6	38.6	40.5		39.6	1.1	3%	4	40.3	4.8	12%	19	0.57	21	0.5774	42.3
Pr	141	4.13	3.99	4.14	3.94		4.05	0.10	2%	4	4.7	1.24	26%	9	1.56	8	0.157	84.3
Nd	143	15.7	14.9	15.6	15.1		15.3	0.4	2%	4	17.2	1.8	10%	15	3.75	17	0.0018	99.8
Sm	147	3.11	3.09	3.17	3.08		3.11	0.04	1%	4	3.39	0.44	13%	17	2.54	17	0.021	97.9
Eu	151	0.82	0.79	0.83	0.82		0.82	0.02	2%	4	0.9	0.077	9%	15	3.97	17	0.0011	99.9
Gd	157	2.51	2.45	2.55	2.49		2.50	0.04	2%	4	2.92	0.28	10%	8	4.13	8	0.0044	99.6
Tb	159	0.38	0.37	0.39	0.37		0.38	0.01	2%	4	0.46	0.05	11%	10	5.04	10	0.0005	99.9
Dy	161	2.24	2.19	2.29	2.22		2.24	0.04	2%	4	2.59	0.53	20%	11	2.20	10	0.053	94.7
Ho	165	0.52	0.51	0.53	0.51		0.51	0.01	2%	4	0.38	0.16	42%	6	2.05	5	0.095	90.5
Er	166	1.34	1.30	1.37	1.32		1.34	0.03	2%	4	1.52	0.36	24%	9	1.53	8	0.165	83.5
Tm	169	0.22	0.22	0.23	0.23		0.23	0.00	2%	4	0.24	0.048	20%	5	0.64	4	0.556	44.4
Yb	173	1.44	1.44	1.49	1.43		1.45	0.03	2%	4	1.77	0.35	20%	15	3.49	15	0.0036	99.6
Lu	175	0.22	0.22	0.23	0.23		0.23	0.01	3%	4	0.26	0.049	19%	13	2.45	13	0.0290	97.1

YG-1		a	b	c	d	e	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de	α	Nível de
		(valores obtidos)									(valores de referência)				calculado	liberdade		confiança(%)
Sc	45	4.91	4.96	5.04	5.01	4.91	4.96	0.06	1%	5	4.48	0.29	6%	34	8.72	33	4.5E-10	100.0
Y	89	53.5	51.1	54.1	53.8	51.2	52.7	1.5	3%	5	54.4	2.4	4%	53	1.55	56	0.1268	87.3
La	139	63.2	57.7	61.6	62.2	61.1	61.2	2.1	3%	5	63.4	2.7	4%	44	1.78	47	0.081	91.9
Ce	140	128	122	115	121	121	121	5	4%	5	129.5	5.0	4%	45	3.53	48	9.4E-04	99.9
Pr	141	15.3	14.9	15.0	15.1	14.8	15.0	0.2	1%	5	15.0	0.80	5%	25	0.07	27	0.94107	5.9
Nd	143	55.9	54.5	55.0	55.5	54.3	55.0	0.7	1%	5	56.7	2.5	4%	36	3.16	22	0.0046	99.5
Sm	147	11.5	11.2	11.3	11.6	11.2	11.4	0.2	1%	5	11.44	0.63	6%	31	0.59	25	0.561	43.9
Eu	151	1.75	1.73	1.72	1.75	1.70	1.73	0.02	1%	5	1.635	0.121	7%	30	4.02	33	3.3E-04	100.0
Gd	157	11.3	11.1	11.4	11.4	11.1	11.2	0.2	1%	5	10.85	0.61	6%	27	2.91	26	0.0073	99.3
Tb	159	1.73	1.67	1.75	1.74	1.67	1.71	0.04	2%	5	1.70	0.13	7%	24	0.23	23	0.817	18.3
Dy	161	9.71	9.38	9.70	9.68	9.30	9.55	0.20	2%	5	9.93	0.56	6%	30	1.45	33	0.155	84.5
Ho	165	2.04	1.96	2.06	2.04	1.96	2.01	0.05	2%	5	1.96	0.14	7%	28	1.43	20	0.16826	83.2
Er	166	5.29	5.10	5.36	5.36	5.10	5.24	0.13	3%	5	5.30	0.33	6%	26	0.39	29	0.696	30.4
Tm	169	0.75	0.72	0.76	0.76	0.72	0.74	0.02	3%	5	0.74	0.062	8%	20	0.08	23	0.938	6.2
Yb	173	4.81	4.62	4.95	4.87	4.58	4.77	0.16	3%	5	4.73	0.30	6%	30	0.24	33	0.812	18.8
Lu	175	0.69	0.67	0.71	0.70	0.67	0.69	0.02	3%	5	0.69	0.058	8%	29	0.14	20	0.8881	11.2

Tabela 29 (cont.) Resultados dos testes estatísticos (abertura por fusão alcalina)

RGM-1		a	b	c	d	e	Média	s*	CV	N	Média	s**	CV	M	t	Grau de	α	Nível de
		(valores obtidos)									(valores de referência)				calculado	liberdade		confiança(%)
Sc	45	5.02	4.64	4.82	4.35	4.51	4.67	0.26	6%	5	4.4	0.3	7%	14	1.78	17	0.093	90.7
Y	89	22.6	22.5	21.8	21.1	20.9	21.8	0.8	4%	5	25	4	16%	13	2.78	14	0.015	98.5
La	139	22.9	22.6	21.6	20.3	20.0	21.5	1.3	6%	5	24	1.1	5%	15	4.27	18	4.6E-04	100.0
Ce	140	47.8	44.5	44.7	43.3	43.3	44.7	1.8	4%	5	47	4	9%	19	1.22	22	0.2361	76.4
Pr	141	5.16	5.13	4.92	4.69	4.59	4.90	0.25	5%	5	4.7	0.5	11%	6	0.80	9	0.445	55.5
Nd	143	19.1	18.9	17.2	17.3	17.2	17.9	1.0	5%	5	19	1	5%	15	2.06	18	0.054	94.6
Sm	147	4.06	4.00	3.79	3.69	3.68	3.84	0.17	5%	5	4.3	0.3	7%	19	3.23	22	0.0038	99.6
Eu	151	0.77	0.77	0.69	0.69	0.68	0.72	0.05	6%	5	0.66	0.08	12%	15	1.59	18	0.129	87.1
Gd	157	3.63	3.56	3.17	3.13	3.12	3.32	0.25	8%	5	3.7	0.4	11%	14	1.96	17	0.066	93.4
Tb	159	0.58	0.56	0.51	0.50	0.50	0.53	0.04	7%	5	0.66	0.06	9%	10	4.38	13	0.0007	99.9
Dy	161	3.44	3.34	3.09	3.06	3.01	3.19	0.19	6%	5	4.08	0.12	3%	7	9.96	10	1.6E-06	100.0
Ho	165	0.79	0.78	0.72	0.71	0.70	0.74	0.04	6%	5	0.95	0.22	23%	5	2.10	4	0.104	89.6
Er	166	2.18	2.15	1.94	1.93	1.91	2.02	0.13	6%	5	2.6	0.3	12%	5	3.95	8	0.0042	99.6
Tm	169	0.36	0.35	0.32	0.33	0.32	0.34	0.02	5%	5	0.37	0.04	11%	7	1.72	10	0.116	88.4
Yb	173	2.44	2.36	2.16	2.15	2.13	2.25	0.14	6%	5	2.6	0.3	12%	22	2.52	25	0.018	98.2
Lu	175	0.37	0.37	0.33	0.33	0.33	0.34	0.02	7%	5	0.41	0.03	7%	10	4.28	13	0.00090	99.9

Onde

- a, b, c, d, e:preparações independentes do material de referência
- s*: desvio padrão obtido neste trabalho
- s**: desvio padrão do valor de referência
- CV: coeficiente de variação
- N e M: tamanho da população utilizada para a obtenção dos valores deste trabalho e dos recomendados respectivamente
- t calculado: valor obtido pela equação 5 ou 6 (ver texto)
- α : nível de significância

Figura 12 Representação gráfica dos resultados do teste t obtidos em ataque por fusão.

Sc 45

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	20.0	1.4	19.6	1.8
SDC-1	17.0	0.4	17	2
JGb-1	38.0	1.1	35.8	2.1
DR-N	28.3	0.7	28	1.6
JG-3	8.61	0.24	8.76	0.55
SY-4	1.31	0.05	1.1	0.1
YG-1	4.96	0.06	4.48	0.286
RGM-1	4.67	0.26	4.4	0.3

Y 89

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	16.5	0.6	18.3	2.7
SDC-1	38.1	0.5	40	6
JGb-1	9.52	0.23	10.4	2.4
DR-N	24.9	0.9	26	3
JG-3	15.2	0.3	17.3	1.5
SY-4	142	11	119	—
YG-1	52.8	1.5	54.4	2.4
RGM-1	21.8	0.78	25	4

La 139

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	15.2	0.6	15.8	1.4
SDC-1	42.9	0.7	42	3
JGb-1	3.25	0.53	3.6	0.6
DR-N	19.3	1.1	21.5	1.5
JG-3	17.7	0.7	20.6	2.2
SY-4	61.0	0.9	58	1
YG-1	61.2	2.1	63.4	2.7
RGM-1	21.5	1.3	24	1.1

Figura 13 Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque por fusão alcalina). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente

Ce 140

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	32.4	0.9	32.7	2.9
SDC-1	91.7	0.9	93	7
JGb-1	8.20	0.31	8.17	1
DR-N	48.1	1.9	46	3
JG-3	39.6	1.1	40.3	4.8
SY-4	123	3	122	2
YG-1	121	5	129.5	4.98
RGM-1	44.7	1.8	47	4

Pr 141

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	3.55	0.12	3.8	1
SDC-1	10.9	0.1	9.8	1.1
JGb-1	1.10	0.09	1.1	0.1
DR-N	5.15	0.26	5.7	0.4
JG-3	4.05	0.11	4.7	1.2
SY-4	15.6	0.2	15	0.3
YG-1	15.0	0.2	15	0.8
RGM-1	4.90	0.25	4.7	0.5

Nd 143

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	13.9	0.4	13.9	1.3
SDC-1	41.2	0.5	40	4
JGb-1	5.49	0.19	5.47	0.83
DR-N	21.3	1.1	23.5	1
JG-3	15.3	0.4	17.2	1.8
SY-4	59.1	0.7	57	1
YG-1	55.0	0.1	56.7	2.5
RGM-1	17.9	0.9	19	1

Figura 13 (cont.) Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque por fusão alcalina). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente

Sm 147

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	3.12	0.04	3.1	0.3
SDC-1	8.17	0.11	8.2	0.5
JGb-1	1.63	0.04	1.5	0.2
DR-N	4.87	0.26	5.4	0.3
JG-3	3.11	0.04	3.4	0.4
SY-4	13.1	0.2	12.7	0.4
YG-1	11.4	0.2	11.4	0.6
RGM-1	3.84	0.17	4.3	0.3

Eu 151

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	0.92	0.02	0.93	0.1
SDC-1	1.75	0.02	1.71	0.12
JGb-1	0.61	0.02	0.62	0.052
DR-N	1.39	0.1	1.45	0.1
JG-3	0.82	0.02	0.9	0.077
SY-4	2.10	0.04	2	0.04
YG-1	1.73	0.02	1.635	0.121
RGM-1	0.72	0.05	0.66	0.08

Gd 157

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	2.75	0.11	3.06	0.41
SDC-1	7.60	0.17	7.2	0.4
JGb-1	1.17	0.09	1.61	0.14
DR-N	4.42	0.31	4.7	0.5
JG-3	2.50	0.04	2.92	0.28
SY-4	14.9	0.2	14	0.5
YG-1	11.3	0.2	10.85	0.61
RGM-1	3.32	0.25	3.7	0.4

Figura 13 (cont.) Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque por fusão alcalina). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente

Tb 159

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	0.44	0.02	0.44	0.082
SDC-1	1.12	0.02	1.18	0.14
JGb-1	0.22	0.01	0.29	0.071
DR-N	0.70	0.05	0.77	0.14
JG-3	0.38	0.01	0.46	0.05
SY-4	2.77	0.04	2.6	0.1
YG-1	1.71	0.04	1.705	0.126
RGM-1	0.53	0.04	0.66	0.06

Dy 161

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	2.65	0.08	2.8	0.64
SDC-1	6.43	0.11	6.7	0.9
JGb-1	1.51	0.06	1.56	0.37
DR-N	4.06	0.26	4.6	0.4
JG-3	2.24	0.04	2.59	0.53
SY-4	18.3	0.3	18.2	0.6
YG-1	9.55	0.21	9.93	0.56
RGM-1	3.19	0.19	4.08	0.12

Ho 165

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	0.62	0.02	0.5	0.15
SDC-1	1.45	0.03	1.5	0.3
JGb-1	0.38	0.01	0.33	0.052
DR-N	0.91	0.06	1	0.1
JG-3	0.51	0.01	0.38	0.16
SY-4	4.70	0.08	4.3	0.1
YG-1	2.01	0.05	1.963	0.142
RGM-1	0.74	0.04	0.95	0.22

Figura 13 (cont.) Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque por fusão alcalina). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente

Er 166

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	1.57	0.06	1.48	0.46
SDC-1	4.05	0.08	4.1	0.7
JGb-1	0.89	0.04	1.04	0.24
DR-N	2.36	0.15	2.5	0.25
JG-3	1.34	0.03	1.52	0.36
SY-4	14.3	0.22	14.2	0.5
YG-1	5.24	0.13	5.3	0.33
RGM-1	2.02	0.13	2.6	0.3

Tm 169

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	0.25	0.01	0.28	0.056
SDC-1	0.62	0.01	0.65	0.1
JGb-1	0.15	0.01	0.16	0.033
DR-N	0.36	0.02	0.39	0.1
JG-3	0.23	0.01	0.24	0.048
SY-4	2.27	0.04	2.3	0.1
YG-1	0.74	0.02	0.743	0.062
RGM-1	0.34	0.02	0.37	0.04

Figura 13 (cont.) Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque por fusão alcalina). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	1.55	0.04	1.62	0.4
SDC-1	4.16	0.11	4	0.7
JGb-1	0.89	0.041	1.06	0.3
DR-N	2.26	0.15	2.5	0.3
JG-3	1.45	0.03	1.77	0.35
SY-4	15.2	0.3	14.8	0.4
YG-1	4.77	0.16	4.735	0.3
RGM-1	2.25	0.14	2.6	0.3

Material	Obtido	sdObt.	Ref.	sdRef.
JA-2	0.23	0.01	0.27	0.03
SDC-1	0.63	0.02	0.53	0.11
JGb-1	0.13	0.01	0.15	0.025
DR-N	0.33	0.02	0.4	0.06
JG-3	0.23	0.01	0.26	0.049
SY-4	2.13	0.04	2.1	0.1
YG-1	0.69	0.02	0.69	0.058
RGM-1	0.34	0.02	0.41	0.03

Figura 13 (cont.) Correlação entre os dados obtidos e recomendados para rotina "reeácidas" (ataque por fusão alcalina). - sdObt. e sdRef. refere-se aos valores de desvio padrão dos resultados obtidos neste trabalho e dos valores recomendados respectivamente

Tabela 30 Comparação entre os resultados obtidos através do ataque ácido em forno de microondas e bombas Parr para materiais de referência internacionais geológicos. Valores em ppm.

	GS-N				JG-3				DR-N			
	bomba	microondas	recomendado	incerteza	bomba	microondas	recomendado	incerteza	bomba	microondas	recomendado	incerteza
Sc	7.60	6.84	7.3	0.4	6.24	7.86	8.76	0.55	21.2	25.0	28	1.6
Y	17.5	17.2	16	0.6	15.8	15.7	17.3	1.5	26.1	26.9	26	3
Zr	247	161	235	15	137	46.7	144.0	12.0	123	50.3	125	9
Nb	24.6	20.2	21	3	6.06	5.88	5.88	0.85	7.03	7.04	7	2
Ba	1316	1395	1400	44	425	446	466	44	348	358	385	6
La	72.7	75.1	75	2.7	23.4	21.1	20.6	2.2	20.6	21.0	21.5	1.5
Ce	139	120	135	7	46.8	41.8	40.3	4.8	44.4	44.7	46	3
Pr	15.2	15.2	14.5	0.6	4.97	4.55	4.7	1.24	5.27	5.48	5.7	0.44
Nd	50.4	50.6	49	1.5	18.1	16.1	17.2	1.8	21.9	21.8	23.5	1
Sm	7.48	7.48	7.5	0.22	3.31	3.18	3.39	0.44	4.96	4.99	5.4	0.28
Eu	1.74	1.73	1.7	0.06	0.88	0.87	0.9	0.08	1.46	1.47	1.45	0.1
Gd	4.81	4.93	5.2	0.3	2.78	2.66	2.92	0.28	4.77	4.62	4.7	0.5
Tb	0.61	0.61	0.6	0.04	0.41	0.41	0.46	0.05	0.73	0.74	0.77	0.14
Dy	3.01	2.94	3.1	0.3	2.35	2.40	2.59	0.53	4.20	4.27	4.6	0.4
Ho	0.60	0.58	0.6	0.16	0.53	0.52	0.38	0.16	0.94	0.93	1	0.1
Er	1.62	1.59	1.5	0.15	1.51	1.34	1.52	0.36	2.55	2.41	2.5	0.25
Tm	0.23	0.22	0.22	0.03	0.23	0.23	0.24	0.05	0.37	0.36	0.39	0.1
Yb	1.45	1.41	1.4	0.15	1.66	1.54	1.77	0.35	2.48	2.37	2.5	0.3
Lu	0.23	0.22	0.22	0.03	0.26	0.24	0.26	0.05	0.37	0.35	0.4	0.06
Hf	6.83	4.87	6.2	0.33	3.63	1.59	4.29	0.41	3.04	1.65	3.5	0.3
Ta	2.65	2.63	2.6	0.2	0.63	0.66	0.7	0.1	0.65	0.72	0.6	0.11
Pb	55.3	54.0	53	4	10.43	10.48	11.7	1.4	50.0	50.7	55	4
Th	43.7	44.1	41	3.5	7.75	7.87	8.28	0.65	3.80	4.29	5	0.4
U	8.25	7.91	7.5	0.8	2.36	2.15	2.21	0.41	1.37	1.48	1.5	0.3

Tabela 30 (cont.) Comparação entre os resultados obtidos através do ataque ácido em forno de microondas e bombas Parr para materiais de referência internacionais geológicos. Valores em ppm.

	SY-4				SDC-1				YG-1			
	bomba	microondas	recomendado	incerteza	bomba	microondas	recomendado	incerteza	bomba	microondas	recomendado	incerteza
Sc	0.95	0.85	1.1	0.1	9.59	12.6	17	2	3.91	3.79	4.48	0.29
Y	133	126	119	2	38.6	33.6	40	6	57.0	54.8	54.4	2.4
Zr	645	300	517	16	354	161	290	30	292	232	271	9
Nb	15.5	13.4	13	1	17.9	17.2	18	3	49.2	50.4	48.78	2.17
Ba	324	327	340	5	328	570	630	60	447	502	535	17
La	57.7	57.2	58	1	37.1	39.4	42	3	64.6	60.1	63.4	2.7
Ce	124	122	122	2	89.4	84.7	93	7	135	125	129.5	5
Pr	15.3	14.6	15	0.3	9.84	9.35	9.8	1.1	15.7	13.5	15	0.8
Nd	58.0	56.9	57	1	37.7	37.4	40	4	56.7	53.7	56.7	2.5
Sm	12.9	12.5	12.7	0.4	7.50	7.31	8.2	0.5	11.5	11.1	11.44	0.63
Eu	2.07	2.03	2	0.04	1.57	1.54	1.71	0.12	1.70	1.61	1.635	0.121
Gd	14.6	13.8	14.0	0.5	6.47	5.95	7.2	0.4	10.6	10.1	10.85	0.61
Tb	2.76	2.64	2.6	0.1	1.01	0.96	1.18	0.14	1.69	1.65	1.7	0.13
Dy	18.5	17.5	18.2	0.6	5.92	5.51	6.7	0.9	9.47	9.26	9.93	0.56
Ho	4.78	4.47	4.3	0.1	1.34	1.22	1.5	0.3	2.01	1.96	1.96	0.14
Er	14.9	13.5	14.2	0.5	3.94	3.27	4.1	0.7	5.47	5.16	5.3	0.33
Tm	2.31	2.15	2.3	0.1	0.59	0.51	0.65	0.1	0.76	0.74	0.74	0.062
Yb	16.4	14.8	14.8	0.4	4.21	3.36	4	0.7	5.04	4.79	4.73	0.3
Lu	2.23	2.04	2.1	0.1	0.63	0.50	0.53	0.11	0.73	0.70	0.69	0.058
Hf	13.3	5.7	10.6	0.4	9.68	4.51	8.3	0.2	9.08	7.15	8.07	0.47
Ta	1.32	0.88	0.9	0.1	1.10	1.19	1.21	0.19	61.9	83.2	95.6	3.85
Pb	9.24	12.6	10	1	18.0	21.4	25	2	21.2	21.3	22.5	1.1
Th	0.35	0.84	1.4	0.2	10.6	11.1	12.1	0.9	22.6	22.7	22.45	1.12
U	1.82	0.58	0.8	0.1	3.03	2.57	3.14	0.2	2.80	2.68	2.94	0.2

11.2. Linearidade do método

Utilizando os resultados obtidos para os materiais geológicos analisados nos testes estatísticos foi possível construir gráficos de correlação entre os dados obtidos por ICP-MS neste trabalho e os valores de referência.

A utilização de materiais geológicos bastante variados (gabro, basalto, andesito, riolito, diorito, granodiorito e granito) possibilitou o estudo da linearidade do método. Através da análise das Figuras 11 e 13 é possível afirmar que tanto o método de abertura por ataque ácido em forno de microondas como a fusão alcalina seguida por separação cromatográfica apresentaram-se lineares para os materiais geológicos em estudo. Os gráficos de correlação obtidos apresentaram um valor mínimo de 0,99 para coeficiente de correlação e coeficientes angulares próximos à unidade.

As exceções ocorreram para os elementos Zr e Hf no procedimento de ataque ácido em forno de microondas devido aos problemas de dissolução incompleta, previamente discutidos.

11.3. Normalização condrítica

Conforme previamente discutido no item 2.3 deste trabalho, os ETR são normalmente apresentados em um diagrama de concentração versus número atômico onde as concentrações normalizadas para o valor de referência de condritos são expressas como o logaritmo de base 10 e as concentrações pontuais são então unidas por linhas contínuas.

Em geral, os ETR, nos gráficos resultantes da normalização condrítica, apresentam-se em uma linha de tendência uniforme exceto no caso das conhecidas anomalias de Eu e Ce. Sendo assim, anomalias não previstas podem na verdade refletir erros analíticos.

As médias obtidas neste trabalho para os materiais de referência geológicos, analisados nos testes estatísticos apresentados no item 11.1, foram normalizadas para os valores condríticos (Taylor & McLennan, 1985) nas Figuras 14 e 15. É possível observar a grande semelhança entre os valores recomendados e os obtidos neste trabalho.

Figura 14 Comparação entre os valores obtidos neste trabalho por fusão alcalina e os valores recomendados para materiais de referência internacionais geológicos.

Figura 15 Comparação entre os valores obtidos neste trabalho por ataque ácido em forno de microondas e os valores recomendados para materiais de referência internacionais geológicos.

12. Aplicação ao caso dos granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) e Cunhaporanga (PR)

O Complexo Granítico Cunhaporanga estende-se por inteiro na parte ocidental do embasamento cristalino do estado de Paraná, cobrindo superfície aflorante superior aos 2500 km². Aparece constituído por granitóides variados, predominantemente cálcio-alcalinos, definidos pela aparição da associação de minerais máficos anfibólio-biotita-titanita. Em proporções menores, são encontrados biotita granitóides, com e sem titanita, e alguns granitóides muito evoluídos (muscovita granitos e leucogranitos; Guimarães, 2000). Dados já obtidos de química mineral mostram variações bastante significativas, como era de esperar, nos teores dos elementos maiores e menores e ainda nos dos traços acumulados. Deve esperar-se, naturalmente, variações também significativas, e ainda diagnósticas, nas abundâncias de seus ETR.

Os granitóides que constituem o “maciço” Ibiúna e ainda os integrantes dos vários maciços interligados do conjunto Piedade, aflorantes na localidade homônima perto de São Paulo, são parte integrante de um extenso arco de granitóides de natureza cálcio-alcalina. São encontrados vários “tipos” ou “linhagens”, cada uma caracterizada por uma associação identificadora. São estes os granitóides francamente cálcio-alcalinos, à horblenda-biotita-titanita, predominantes em Ibiúna e que também aparecem no conjunto dos granitóides Piedade, e os granitóides à biotita, ora com titanita, ora sem ela (em Piedade), e ainda os mais “evoluídos”, caracterizados pela presença de muscovita primária, presentes unicamente nos granitóides Piedade (e.g., Janasi et al., 1995; Leite, 1997; Martins, 1998). Observações geológicas, como é a presença constante de enclaves “surmicáceos” e de rochas encaixantes, junto com algumas indicações derivadas da química mineral e o conteúdo de magnetita, sugerem que os muscovita granitóides podem ser interpretados como o produto de interação das rochas encaixantes - predominando nelas os xistos metassedimentares quimicamente peraluminosos- com os magmas originalmente cálcio-alcalinos - possivelmente os que deram origem aos biotita granitóides. Os indicadores geoquímicos (e.g., índice de peraluminosidade, etc.) estão claramente relacionados com a mineralogia citada, mas mostram uma evolução peculiar, em parte compatível com a interpretação citada, a da assimilação parcial de xistos encaixantes para os muscovita granitos. O espectro dos

ETR deveria ser igualmente diferente, característico de cada uma das linhagens indicadas de granitóides.

Foram realizadas análises de ETR de 13 granitóides diferentes utilizando o procedimento de abertura por ataque ácido em forno de microondas e análise por ICP-MS (5 e 8 amostras para as duas séries de granitóides indicadas, a do Complexo Cunhaporanga e dos granitóides Ibiúna-Piedade respectivamente), cobrindo desde as amostras menos evoluídas, as cálcio-alcálinas com hornblenda-biotita, até as mais evoluídas, os leucogranitos e os com muscovita. Os resultados são apresentados nas Tabelas 31 e 32 juntamente com valores previamente obtidos por outros métodos (INAA, ICP-OES e ICP-MS).

Na Figura 16 são apresentados os gráficos de normalização condrítica para os granitóides de Piedade-Ibiúna. Em geral os resultados deste trabalho são semelhantes aos resultados previamente obtidos por INAA ou ICP-MS.

A comparação dos resultados obtidos para as amostras PD-463, PD 162B (analisadas previamente por INAA), PD-419 e PD-420 (analisadas por ICP-MS com abertura ácida em bombas Parr na Universidade do Kansas) colocam novamente em dúvida a eficiência do ataque ácido em forno de microondas relacionados a dissolução incompleta do mineral zircão pois os valores obtidos neste trabalho para os ETRP são inferiores aos previamente obtidos. Na análise dos materiais de referências internacionais geológicos, as dificuldades de dissolução deste mineral, quando utilizou-se a abertura por ataque ácido em forno de microondas, ficaram evidentes apenas pelas baixas recuperações dos elementos Zr e Hf, não sendo notadas tais diferenças para os ETRP.

Visando solucionar a dúvida sobre a eficiência do ataque ácido em forno de microondas, foram realizadas análises das amostras acima citadas utilizando a abertura por ataque ácido em bombas Parr conforme procedimento descrito no item 7.3. A comparação dos resultados (Tabela 31 e Figura 16) reafirma que o ataque ácido em forno de microondas é eficiente mesmo para os ETRP pois os resultados obtidos pelos dois métodos de abertura são muito próximos.

As diferenças notadas para tais amostras podem ser justificadas com os limites de detecção de técnica INAA (amostras PD-463 e PD-162B) e efeitos de inhomogeneidade (amostras PD419 e PD-420).

Tabela 31: Resultados obtidos para os granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) por ataque ácido em forno de microondas e bombas Parr e posterior análise por ICP-MS, designados respectivamente MS* e MS**. Comparação com valores previamente obtidos por INAA e ICP-MS (UK**) (Janasi, com. pessoal)

		PD438			PD474A		PD463			PD420			PD140c		PD-419			PD125		PD-162B		
		MS(*)	MS(*)	UK(**)	MS(*)	INAA	MS(*)	MS(**)	INAA	MS(*)	MS(**)	UK(**)	MS(*)	INAA	MS(*)	MS(**)	UK(**)	MS(*)	UK(**)	MS(*)	MS(**)	INAA
Sc	45	2,70	2,80	2,89	11,8	13	3,04	1,85	2,7	4,39	3,64	4,93	1,52	1,5	5,51	4,09	5,72	4,59	5,08	2,66	1,85	3,0
Y	89	394	407	412	41,3	44	8,42	5,46		5,65	2,91	4,33	12,6	12,5	8,87	7,71	9,43	39,4	44,5	7,39	5,07	
Zr	90	183	192	236	195	260	210	239	237	216	296	278	149	131	208	337	264	199	246	165	207	
Nb	93	16,6	16,2	17,6	22,0		7,43	7,64		5,04	5,79	5,23	12,4		13,4	13,3	14,1	17,2	22,4	9,41	9,68	
Ba	135	1509	1504	1514	463	462	800	503	803	1043	642	1016	1064	1045	1154	941	1131	535	541	787	665	
La	139	259	268	204	129	142	82,6	72,1	87,8	86,6	78,9	79,1	34,2	33,3	103	93,6	96,7	56,2	49,0	70,0	56,2	73,9
Ce	140	204	207	144	307	273	185	146	172	152	146	141	62,8	65	264	162	179	116	102	126	108	135
Pr	141	45,1	44,6	39,7	34,2		17,5	15,5		16,3	15,3	14,3	6,81		21,2	19,4	18,2	13,5	11,9	13,2	11,1	
Nd	143	193	193	177	124	132	57,9	51,2	57	54,2	51,5	48,9	23,6	23	71,4	65,0	63,5	47,3	42,7	42,0	36,1	38
Sm	147	34,7	34,5	33,6	20,1	20,5	9,49	8,7	9,73	7,04	6,81	6,71	4,22	4,04	10,9	9,91	10,1	8,98	8,73	6,00	5,23	6,11
Eu	151	8,98	9,08	8,52	4,80	4,49	1,13	1,13	1,19	1,21	1,30	1,21	0,92	0,91	2,12	2,11	1,97	1,13	1,01	0,99	0,90	0,97
Gd	157	50,9	50,2	43,5	13,6		5,12	6,79		3,37	3,71	3,48	3,05		6,06	5,74	5,78	7,45	6,84	3,26	2,83	
Tb	159	6,77	6,72	6,92	1,65	1,8	0,52	0,48	0,6	0,25	0,26	0,40	0,42	<0,5	0,61	0,59	0,77	1,16	1,28	0,33	0,28	<0,5
Dy	161	38,3	38,1	39,2	7,51		1,74	1,63		0,74	0,79	1,50	2,09		2,44	2,07	2,94	6,51	7,24	1,44	1,11	
Ho	165	9,64	9,61	9,75	1,40		0,24	0,21		0,11	0,11	0,17	0,40		0,31	0,30	0,37	1,39	1,53	0,22	0,18	
Er	166	26,3	26,1	25,7	3,56		0,52	0,51		0,31	0,36	0,62	1,07		0,85	0,76	0,92	3,65	4,28	0,67	0,49	
Tm	169	3,45	3,43		0,44		0,06	0,05		0,04	0,04		0,16		0,09	0,09		0,56		0,08	0,07	
Yb	173	17,2	17,1	17,2	2,46	2,7	0,38	0,33	0,59	0,32	0,31	0,41	0,99	0,83	0,60	0,61	0,76	3,17	3,47	0,51	0,45	0,61
Lu	175	2,72	2,70	2,52	0,39	0,37	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,14	0,1	0,09	0,09	0,11	0,48	0,50	0,07	0,06	<0,05
Hf	179	5,72	6,03	6,76	5,75	6	6,50	6,37	6	6,56	8,28	7,19	4,82	4	6,15	8,81	7,67	6,55	7,39	5,44	5,58	
Ta	181	2,14	2,17	1,99	1,71	3	0,49	0,55	1	0,08	0,51	0,15	1,99	1	1,37	1,30	1,32	3,41	3,70	2,43	2,24	
Pb		29,1	28,0	30,8	18,2	12	34,6	32,2		39,1	32,1	41,1	25,6		14,7	12,7	15,2	35,7	39,2	41,1	38,6	
Th	232	16,3	15,6	14,6	15,1	13	37,1	33,2	31	50,1	51,1	44,3	9,22	7	15,2	13,2	14,1	25,9	24,6	25,3	23,8	
U	238	3,10	2,99	3,00	11,0	11	2,51	2,1	3	1,61	1,57	1,32	8,17	9	1,17	1,06	1,17	11,0	8,7	7,50	7,00	

(*) ataque ácido em forno de microondas

(**) ataque ácido em bombas Parr

Tabela 32 Resultados obtidos para os granitóides de Cunhaporanga (PR) por ataque ácido em forno de microondas e posterior análise por ICP-MS. Comparação com dados obtidos por ICP-OES.

		JM-96B		PS-21		JGA-14		SC-74B		SC34	
		MS	OES	MS	OES	MS	OES	MS	OES	MS	OES
Sc	45	1,00	0,75	7,15	7,26	0,95	0,94	7,48	8,19	6,75	7,41
Y	89	97,2	111	15,1	14,5	8,83	7,87	33,9	37	22,5	22,8
Zr	90	322		165		64,3		167		137	
Nb	93	83,6		12,2		3,84		16,7		12,7	
Ba	135	17,9		1543		90,9		1128		974	
La	139	45,0	41,6	64,9	60,2	6,93	6,08	58,1	55,1	50,9	46,3
Ce	140	105	101	130	124	10,7	9,48	116	114	96,2	88,0
Pr	141	12,9	11,1	15,4	11,3	1,23	<0,94	13,9	10,7	10,9	8,5
Nd	143	45,0	40,6	55,4	50,9	4,88	4,71	52,3	49,4	39,0	34,8
Sm	147	12,9	13,4	8,57	9,13	1,11	0,88*	9,79	10,7	6,99	7,30
Eu	151	0,06	<0,04	1,97	2,00	0,31	0,21	2,28	2,33	1,58	1,59
Gd	157	13,1	12,1	4,96	5,27	1,01	0,75	7,98	8,04	5,29	5,32
Tb	159	2,60	2,56	0,58	1,16	0,10	0,31*	1,14	1,62	0,73	1,15
Dy	161	16,7	13,7	2,69	2,82	0,52	<0,15	5,96	5,44	3,82	3,57
Ho	165	3,96	3,55	0,50	0,69*	0,14	0,36*	1,24	1,38	0,79	0,91
Er	166	11,3	11,6	1,23	0,68*	0,32	<0,26	3,11	3,49	2,08	2,18
Tm	169	1,79	1,74	0,17	<0,18	0,07	<0,18	0,43	0,62*	0,31	0,21*
Yb	173	11,8	10,7	0,84	1,12	0,36	0,50	2,56	2,84	1,90	2,04
Lu	175	1,68	1,54	0,15	0,15	0,07	0,08	0,40	0,41	0,31	0,29
Hf	179	14,8		4,49		2,77		5,27		3,98	
Ta	181	7,92		2,21		1,87		2,41		2,53	
Pb		8,17		20,6		42,9		23,9		23,4	
Th	232	29,0		7,97		9,72		14,7		19,1	
U	238	18,7		1,66		2,23		3,93		3,41	

* refere-se à valores próximos aos limites de detecção.

Valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Figura 16 (a) Comparação entre os valores obtidos por ataque ácido em forno de microondas e análise por ICP-MS neste trabalho (símbolos preenchidos) e valores obtidos previamente por INAA ou ICP-MS na Universidade de Kansas (símbolos abertos)(Janasi, com. pessoal) para os granitóides do Complexo de Piedade-Ibiúna (SP), normalizados para os valores condriticos.

Obs: símbolos em vermelho referem-se ao ataque utilizando o procedimento de abertura em bombas Parr

Figura 16 (b) Comparação entre os valores obtidos por ICP-MS neste trabalho (símbolos preenchidos) e valores obtidos previamente por INAA ou ICP-MS na Universidade de Kansas (símbolos abertos)(Janasi, com. pessoal) para os granitóides do Complexo de Piedade-Ibiúna (SP), normalizados para os valores condriticos.
Obs: para as amostras ilustradas nesta página não foram realizadas medidas após a solubilização em bombas Parr.

Através da análise da Figura 17 é possível comparar os resultados obtidos pela técnica ICP-OES e ICP-MS (abertura por ataque ácido em forno de microondas) para os granitóides de Cunhaporanga. No caso da metodologia ICP-OES, fica evidente que quando a amostra apresenta baixos teores de ETR (próximos a 10 vezes o valor condritico), os erros analíticos inerentes à técnica analítica utilizada limitam a utilização do padrão obtido para interpretação geoquímica. Já os resultados obtidos por ICP-MS seguem uma linha de tendência contínua, mostrando-se os resultados mais confiáveis, com o qual o gráfico de normalização condritica pode ser utilizado para interpretações geoquímicas.

Figura 17 Comparação entre os valores obtidos por ICP-MS neste trabalho (símbolos preenchidos) e valores obtidos previamente por ICP-OES (símbolos abertos) para os granitóides do complexo de Cunhaporanga (PR), normalizados para os valores condriticos.

13. Conclusões

As experiências adquiridas nas primeiras etapas do presente projeto de pesquisa mostraram resultados satisfatórios para a determinação de ETR em materiais geológicos pela técnica ICP-OES. Apesar das melhorias alcançadas nos seus limites de detecção, fica evidente a dificuldade de análise de ETR em concentrações condriticas e subcondriticas (abaixo de 10 vezes condrito).

Justifica-se assim a necessidade do desenvolvimento da metodologia de análise de ETR pela técnica ICP-MS, cujas etapas foram aqui amplamente discutidas.

A experiência prévia do laboratório no tratamento de dados do ICP-OES (em resultados corrigidos por *drift* instrumental), associada à vasta discussão presente na literatura sobre tópicos como interferências moleculares e não espectroscópicas, possibilitaram a obtenção de boa precisão e exatidão nos resultados analíticos.

O principal empecilho na obtenção de resultados de qualidade aparece na etapa inicial, a de dissolução da amostra. Os três métodos testados foram: 1) ataque ácido sucessivo em forno de microondas; 2) fusão alcalina com boratos de Li e posterior separação cromatográfica de elementos de interesse; 3) dissolução direta em bombas Parr, por 5 dias, em estufa a 200°C. O último é o método tradicional, mas muito demorado, e garante dissolução completa de fases minerais, incluindo a dos minerais refratários (entre eles, o zircão). Os outros dois métodos são mais expeditos, mas cada um deles apresenta problemas: o primeiro por efetuar-se, dependendo da amostra, apenas uma dissolução parcial do zircão, fornecendo, portanto, resultados espúrios principalmente para o Zr e o Hf; o segundo, por verificar-se uma perda substancial de U, Th, Nb e Ta durante a etapa de eluição, mas completa recuperação dos ETR.

No caso do ataque ácido em forno de microondas é interessante ressaltar que apesar da evidente dissolução incompleta do mineral zircão, não foram notadas, nos diversos materiais geológicos aqui analisados, diferenças significativas para os ETRP e do U e Th normalmente presentes neste mineral.

Apesar das desvantagens anteriormente citadas, provou-se estatisticamente que os métodos de ataque ácido em forno de microondas e fusão alcalina com posterior separação cromatográficas são válidos para a análise dos ETR por ICP-MS, incluindo os casos com teores muito baixos desses elementos, apresentando assim duas alternativas atraentes para o tradicional e demorado método de abertura em bombas Parr.

Referências bibliográficas

ARIES, S., VALLADON, M., POLVÉ, M., DUPRÉ, B. (2000). A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples. *Geostandards Newsletter*, v. 24, p.19-31.

BOYNTON, W. V., (1984). Geochemistry of rare earth elements: meteorite studies. In: HENDERSON, P. (ed.). *Rare Earth Elements Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, p.63-114.

CARRÉ, M.; POUSSEL, E.; MERMET, J.M. (1992). Drift diagnostics in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 7, p.791-797.

DOHERTY, W. (1989). An internal standardization procedure for determination of yttrium and the rare earth elements in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta*, v. 44B, n. 3, p.263-280.

FARRANT, T. (1997). *Practical Statistics for the Analytical Scientist – A Bench Guide*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 98p.

GUIMARÃES, G. B. (2000). As rochas granitóides do Complexo granítico Cunhaporanga, Paraná: aspectos geológicos, geofísicos, geoquímicos e mineralógicos. São Paulo, Tese de Doutorado (inérita). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 230p, 7 anexos.

GOVINDARAJU, K. (1994). 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter*, v. 18 (Special Issue), 158pp.

GOVINDARAJU, K. (1995). 1995 working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT geostandards. *Geostandards Newsletter*, v. 19 (Special Issue), 32p.

HENDERSON, P. (1996). The rare earth elements: introduction and review. In: JONES, A. P., WALL, F., WILLIAMS, C. T. ed. *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*, Chapman & Hall, London, p.1-19.

HENDERSON, P. (1984). General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: HENDERSON, P. ed. *Rare Earth Elements Geochemistry*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, p.1-29.

HUMPHRIS, S.E. (1984). The mobility of Rare Earth Elements in the crust. In: HENDERSON, P. ed. *Rare Earth Elements Geochemistry*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, p 317-342.

IMAI, N.; TERASHIMA, S.; ITOH, S.; ANDO, A. (1995). 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous Rock Series". *Geostandards Newsletter*, v. 19, p.135-213.

IMAI, N.; TERASHIMA, S.; ITOH, S.; ANDO, A. (1999). 1998 compilation of analytical data for five GSJ geochemical reference samples: the "Instrumental Analysis Series". *Geostandards Newsletter*, v. 23, p.223-250.

ITOH, S., TERASHIMA, S., IMAI, N., KAMIOKA, H., MITA, N., ANDO, A. (1993). Compilation of analytical data for rare-earth elements, scandium, yttrium, zirconium and hafnium in twenty-six GSJ reference samples. *Geostandards Newsletter*, vol. 17, n.1, p.5-79.

JANASI, V.A., ANDRADE, S., ULBRICH, H.H.G.J., (1995). A correção de drift instrumental em ICP-AES com espectrômetro sequencial e a análise de elementos maiores, menores e traços em rochas. *Boletim IG-USP, Série Científica*, n.26, p.45-58.

KIN, F. D., PRUDÊNCIO, M. I., GOUVEIA, M. A., MAGNUSSON, E. (1999). Determination of rare earth elements in geological reference materials: a comparative study by INAA and ICP-MS. *Geostandards Newsletter*, v. 23, n. 1, p.47-58.

LEITE, R. J. (1997). Geologia, petrografia e geoquímica dos granitóides da região de Piedade, SP. São Paulo, Dissertação de Mestrado (inédita), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 138p.

LONGERICH, H.P., FRYER B.J., STRONG, D.F., KANTIPULY, C.J. (1987). Effects of operating conditions on the determination of the rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Spectrochimica Acta*, v. 42, p.75-92.

MARTINS, L. (1998). Os minerais máficos e opacos como indicadores das condições de cristalização magmática e recristalizações posteriores: o exemplo de alguns granitóides de São Paulo. São Paulo, Monografia (Trabalho de formatura), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 72p.

MASSART, D. L., VANDEGINSTE, B. G. M., DEMING, S. N., MICHOTTE, Y., KAUFMAN, L., (1988). *Chemometrics: A Textbook*, Elsevier, Amsterdam, 488p.

MONTASER, A. ed. (1998). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, J. Wiley, New York, 964p.

NAVARRO, M.S.; ULBRICH, H.H.G.J., ANDRADE, S.; JANASI, V.A. (2002). Adaptation of ICP-OES routine determination techniques for the analysis of rare earth elements by chromatographic separation in geological materials: tests with reference materials and granitic rocks. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 344, p.40-45.

PANTEEVA, S. V.; GLADKOCHOUB, D. P.; DONSKAYA, T. V.; MARKOVA, V. V.; SANDIMIROVA, G. P. (2003). Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 58, p. 341-350.

PERKIN-ELMER/SCIEX. (2000). *Software guide for software version 2.3.2 - ICP-MS ELAN 6100 DRC*. Perkin-Elmer/Sciex Instruments, 500p.

PIN, C., JOANNON, S. (1997). Low-level analysis of lanthanides in eleven silicate rock reference materials by ICP-MS after group separation using cation-exchange chromatography. *Geostandards Newsletter*, v.21, p 43-50.

POTTS, P.J.; THOMPSON, M.; WEBB, P.C.; WATSON, J.S. (2001). GeoPT-9. An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories. Report on round 9 (OU-6 Penrhyn slate). Preliminary Report, 22p.

POTTS, P.J. (1987). *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Blackie Academic & Professional, London, 622p.

RICHTER, R. (2001). New developments in automated cleaning of PTFE, glass, and quartz components used in ultratrace analysis. *Spectroscopy*, v. 16, p. 21-24.

ROLLINSON, H. (1993). *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman Scientific, New York, USA, 352p.

TAYLOR, S. R. & McLENNAN, S. M. (1985). Rare earth elements in sedimentary rocks. In: TAYLOR, S. R. & McLENNAN, S. M. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*, Blackwell Scientific Publications, Londres, p.29-42.

THOMAS, R. (2002). A beginner's guide to ICP-MS – part X – detectors. *Spectroscopy* v. 17(4), p. 34-39.

THOMPSON, M.; POTTS, P.J.; KANE, J.S.; WILSON, S. (2000). GeoPT-5. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories. Report on round 5. *Geostandards Newsletter*, v. 24:137, E1-E28.

THOMPSON, M.; POTTS, P.J.; KANE, J.S.; CHAPPELL, B.W. (2000a). GeoPT-4. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories. Report on round 4. *Geostandards Newsletter*, v. 24:135, E1-E37.

THOMPSON, M.; POTTS, P.J.; KANE, J.S.; CHAPPELL, W. (1998). GeoPT-3. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories. Report on Round 3.

THOMPSON, M.; POTTS, P.J.; KANE, J.S.; CHAPPELL, W. (1997). GeoPT-2. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories. Report on Round 3.

THOMPSON, M. & WALSH, J.N., (1989). *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. Blackie, Glasgow, 2^a. ed., 316 pp.

TOTLAND, M., JARVIS, I, JARVIS, K.E., (1992). An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry. *Chemical Geology*, 95, 35-62.

USGS – United States Geological Survey. (1995). Certificate of Analysis, reference materials RGM-1, DNC-1, AGV-2, SDC-1, GSP-2, BCR-2 and MAG-1, 7p.

WATKINS, P.J. & NOLAN, J., (1992). Determination of rare-earth elements, yttrium, scandium and hafnium using cation-exchange separation and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Chemical Geology*, 95, 131-139.