



NÚMERO: 450/2012  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**GERALDO MAGELA SANTOS SAMPAIO**

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM AMOSTRAS DE  
FORMAÇÕES FERRÍFERAS POR ICP-MS E PRODUÇÃO DE UM MATERIAL  
DE REFERÊNCIA PARA CONTROLE DE QUALIDADE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
GEOCIÊNCIAS, NA ÁREA DE GEOLOGIA E  
RECURSOS NATURAIS.

**ORIENTADORA: PROFA. DRA. JACINTA ENZWEILER**

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA  
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO, E ORIENTADO PELA  
PROFA. DRA. JACINTA ENZWEILER

---

Campinas/SP - 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR  
CÁSSIA RAQUEL DA SILVA – CRB8/5752 – BIBLIOTECA “CONRADO PASCHOALE” DO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
UNICAMP

Sa47d	<p>Sampaio, Geraldo Magela Santos, 1987- Determinação de elementos-traço em amostras de formações ferríferas por ICP-MS e produção de um material de referência para controle de qualidade / Geraldo Magela Santos Sampaio-- Campinas, SP.: [s.n.], 2012.</p> <p>Orientador: Jacinta Enzweiler. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.</p> <p>1. Elementos-traço. 2. Minérios de ferro. I. Enzweiler, Jacinta, 1955- II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III. Título.</p>
-------	---

Informações para a Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Determination of trace elements in iron formation samples by ICP\_MS and production of one quality control reference material .

**Palavras-chaves em inglês:**

Trace elements

Iron ores

**Área de concentração:** Geologia de Recursos Naturais

**Titulação:** Mestre em Geociências.

**Banca examinadora:**

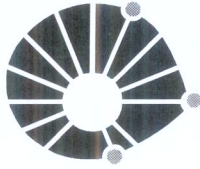
Jacinta Enzweiler (Presidente)

Antonio José Ranalli Nardy

Ricardo Perobelli Borba

**Data da defesa:** 13-04-2012

Programa de Pós-graduação em Geociências



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS NA  
ÀREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

**AUTOR:** Geraldo Magela Santos Sampaio

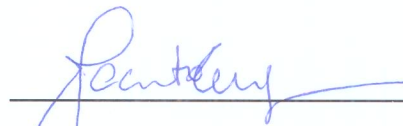
“Determinação de elementos-traço em amostras de formações ferríferas por ICP-MS e  
Produção de um Material de Referência para Controle de Qualidade”

**ORIENTADORA:** Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Aprovada em: 13 / 04 / 2012

**EXAMINADORES:**

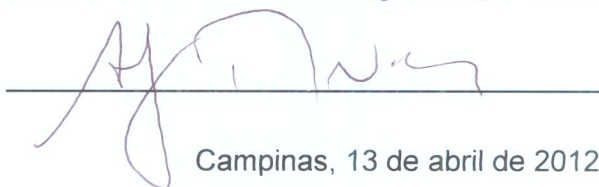
Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

 - Presidente

Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba



Prof. Dr. Antonio Jose Ranalli Nardy



Campinas, 13 de abril de 2012.

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Geraldo e Lydia, e meus irmãos Cristiano  
e Ana Flávia, por todo apoio, amor e por  
serem exemplos de força e perseverança.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Profª Drª Jacinta Enzweiler pelos ensinamentos e orientação exemplar, e pela compreensão, confiança e apoio durante a realização desta pesquisa.

À Margareth S. Navarro pelos valiosos conselhos e imensa ajuda durante todas as análises realizadas.

Ao Prof. Dr. Hermínio A. Nalini Júnior e toda a equipe do LGqA/UFOP pela cooperação.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

À VALE pela cessão das amostras.

À Christiane pela atenção, companheirismo e compreensão em todos os momentos.

Aos funcionários do Instituto de Geociências, em especial à Lúcia, Cida, Val e Gorete, por toda ajuda.

Ao Prof. Dr. Aloísio Cotta pelos conselhos e discussões.

## **BIOGRAFIA**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM AMOSTRAS DE FORMAÇÃO  
FERRÍFERA POR ICP-MS E PRODUÇÃO DE UM MATERIAL DE REFERÊNCIA  
PARA CONTROLE DE QUALIDADE**

**RESUMO**

**Dissertação de Mestrado**

**Geraldo Magela Santos Sampaio**

As formações ferríferas são rochas sedimentares que foram depositadas essencialmente no Pré-cambriano. Durante este período, a Terra passou por diversas mudanças que afetaram os estilos de deposição dessas formações. A fração em massa de elementos-traço, especialmente os elementos terras raras (ETR), pode ser usada para o estudo da gênese dessas rochas e no entendimento da evolução atmosférica, da composição química dos oceanos e do aparecimento da vida na Terra. A determinação dos ETR em formações ferríferas apresenta algumas especificidades. As frações em massa desses elementos tendem a ser baixas, não há muitas informações disponíveis sobre métodos específicos para a dissolução das amostras e a ausência de materiais de referência (MR) com valores de ETR certificados dificulta a validação dos procedimentos analíticos. Procedimentos de dissolução que empregam quatro ácidos (HF, HNO<sub>3</sub>, HCl e HClO<sub>4</sub>), sem e com pressão (bomba), foram testados e aprimorados durante o estudo para aumentar sua eficiência quando aplicados a amostras de formações ferríferas. A dissolução após a sinterização com peróxido de sódio também foi empregada em algumas etapas do estudo. A determinação de 28 elementos-traço foi realizada por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) equipado com cela de colisão, empregando parâmetros instrumentais e de otimização do sinal adequados para realizar as medições dos elementos de interesse. A validação dos métodos foi realizada por comparação com valores publicados na literatura para os MR internacionais de formações ferríferas FER-1, FER-2, FER-3, FER-4 e IF-G. Os métodos de dissolução ácida apresentaram características de desempenho, como coeficiente de variação e limites de detecção, apropriados ao uso pretendido dos resultados. Os dados baseados no procedimento de digestão ácida na ausência de pressão apresentaram médias de fração em massa mais baixas que os da bomba para alguns elementos nos MR FER-3 e FER-4, indicando dissolução incompleta desses materiais naquelas condições. Os valores médios obtidos após a sinterização das amostras foram mais baixos do que os das digestões ácidas, mas o perfil dos ETR não se alterou de forma significativa. Após a validação dos métodos, um material de controle de qualidade (MCQ) da matriz foi preparado, a partir de uma amostra de itabirito friável proveniente do Quadrilátero Ferrífero (MG), escolhida dentre amostras previamente analisadas. Cerca de 6,5 kg da amostra foram pulverizados, homogeneizados e divididos em 64 potes, cada um com 100 g. O MCQ apresentou homogeneidade satisfatória, isto é, variância composicional estatisticamente insignificante em relação à variância dos resultados analíticos obtidos em condições de repetitividade. O MRC BRP-1 foi utilizado durante a caracterização do MCQ para assegurar a rastreabilidade metrológica do material produzido.

**Palavras-chave:** Elementos-traço, formações ferríferas, ICP-MS



UNIVERSITY OF CAMPINAS  
INSTITUTE OF GEOSCIENCES

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN IRON FORMATION SAMPLES BY  
ICP-MS AND PRODUCTION OF ONE QUALITY CONTROL REFERENCE

MATERIAL

ABSTRACT

Master's Dissertation

Geraldo Magela Santos Sampaio

Iron formations are sedimentary rocks mostly deposited during the Precambrian. During that period, the Earth has passed through several changes that affected the types of deposition of these formations. The mass fraction of trace elements, especially the rare earth elements (REE), can be used to study the genesis of these rocks and to understand the atmospheric evolution, the chemical composition of oceans and the appearance of life on Earth. The determination of REE in such matrices shows some specificity. The mass fractions of these elements tend to be low, little information is available on specific methods for sample dissolution and the absence of reference materials (RM) with certified values of REE hinders proper validation of the analytical procedures. Methods of dissolution based on four acids (HF, HNO<sub>3</sub>, HCl and HClO<sub>4</sub>), with and without pressure (bomb), were tested and improved during the study to increase their efficiency when applied to iron formation samples. The dissolution of samples after sintering with sodium peroxide was also used in some steps of the study. The determination of twenty eight trace elements in iron formation samples was carried out by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) equipped with collision cell, using optimized signal conditions and instrumental parameters to measure the elements of interest. The methods validation was carried out by comparison with published values of the international iron formation RM FER-1, FER-2, FER-3, FER-4 and IF-G. The acid digestion methods showed performance characteristics, such relative standard deviation and detection limits, suitable for the intended use of the results. The results for some elements in RM FER-3 and FER-4 presented lower mean mass fractions for digestions performed without pressure, compared to those with pressure (bomb) indicating an incomplete dissolution in the first situation. The mean mass fractions obtained by the sintering procedure were lower than those of acid digestions, but the normalized patterns of REE did not change significantly. After method validation, a quality control reference material (QCM) was prepared from a sample of friable *Itabirito*, from *Quadrilátero Ferrífero* (MG), chosen among previously analyzed samples. About 6,5 kg from the sample was pulverized, homogenized and divided, resulting in sixty-four bottles of 100 g each. The QCM showed sufficient homogeneity, i.e. the compositional variance is statistically insignificant compared to the analytical variance, obtained under repeatability conditions. The certified reference material BRP-1 was used during the characterization of the QCM to ensure the metrological traceability to the results of the produced material.

**Keywords:** Trace elements, iron formation, ICP-MS.



## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xiii
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 FORMAÇÕES FERRÍFERAS.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 ELEMENTOS TERRAS RARAS.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3 ICP-MS.....</b>	<b>6</b>
<b>1.4 DISSOLUÇÃO DE MATERIAIS GEOLÓGICOS.....</b>	<b>8</b>
<b>1.5 CONTROLE DE QUALIDADE .....</b>	<b>11</b>
<b>1.6 OBJETIVOS.....</b>	<b>13</b>
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 MATERIAIS DE REFERÊNCIA E AMOSTRAS .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 MÉTODOS DE DIGESTÃO .....</b>	<b>17</b>
2.2.1 DIGESTÃO ÁCIDA .....	17
2.2.2 DIGESTÃO ÁCIDA SOB PRESSÃO (BOMBA PTFE) .....	19
2.2.3 SINTERIZAÇÃO.....	21
2.2.4 ANÁLISE POR ICP-MS.....	23
2.3.4.1 CORREÇÃO DOS INTERFERENTES POLIATÔMICOS.....	25

<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1 MÉTODOS DE DISSOLUÇÃO.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2 VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
3.2.1 ESPECIFICAÇÃO DOS MENSURANDOS.....	29
3.2.2 IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZAS .....	29
3.2.3 CARACTERÍSTICAS DE DESEMPENHO.....	31
<b>3.3 PREPARAÇÃO DO MATERIAL CONTROLE DE QUALIDADE (MCQ).....</b>	<b>41</b>
3.3.2 CONTROLE DE QUALIDADE.....	44
3.3.3 VALORES OBTIDOS PARA O MCQ.....	46
<b>4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>50</b>
<b>5. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>50</b>

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.1:** Distribuição da abundância de formações ferríferas bandadas (BIF) e formações ferríferas granulares (GIF) através do tempo (adaptado de Raiswell & Canfield 2012).

**Figura 1.2:** Cadeia metrológica de medições (adaptado de Kane 2000).

**Figura 2.1:** Esquema do método de digestão ácida.

**Figura 2.2:** Esquema da disposição das peças da “Bomba PTFE”: (a) aberta e (b) fechada.

**Figura 2.3:** Esquema do método Bomba PTFE.

**Figura 2.4:** Esquema do método Sinterização.

**Figura 3.1:** Resultados obtidos para os Ln nos materiais de referência FER-1 e FER-3, e publicados por Dulski (2001).

**Figura 3.2:** Resultados obtidos para os Ln nos materiais de referência FER-2 e FER-4, e publicados por Dulski (2001).

**Figura 3.3:** Resultados obtidos para os Ln no material de referência IF-G e publicados por Dulski (2001).

**Figura 3.4:** Diagrama das principais fontes de incertezas.

**Figura 3.5:** Comparação dos valores de Ln no MR IF-G. (1) Bomba PTFE, (2) Digestão ácida, (3) Sinterização, (4) Certificado, (5) Govindaraju 1995 [ID-TIMS], (6) Barrat 2000 [ICP-MS], (7) Dulski 2001 [ICP-MS], (8) Baker 2002 [MC-ICP-MS], (9) Bolhar 2004 [ICP-MS], (10) Kamber 2004 [ICP-MS].

**Figura 3.6:** Valores médios de fração em massa dos Ln nos MR FER-1, FER-2, FER-3, FER-4 e IF-G e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos na sinterização, normalizados em relação ao PAAS.

**Figura 3.7:** Fração em massa de Th nas duplicatas dos 10 potes analisados. O valor em vermelho foi considerado como *outlier*.

**Figura 3.8:** Valores de  $F$  para os elementos maiores, menores (a) e lantanídeos (b).

**Figura 3.9:** Razão entre a média dos valores medidos (VM) e de referência (VR) para os elementos maiores e menores no MR FER-1.

**Figura 3.10:** Valores obtidos (pontos) e certificados  $\pm 2s$  (barras verticais) dos Ln no MRC BRP-1.

**Figura 3.11:** Resultados obtidos para os Ln, normalizados pelo PAAS, no MCQ produzido.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 2.1:** Condições instrumentais utilizadas nas medições no ICP-MS.

**Tabela 2.2:** Isótopos medidos e os principais interferentes (adaptado de Navarro 2004 e Cotta 2010).

**Tabela 3.1:** Valores médios obtidos e coeficientes de variação (CV) no MR FER-1 e valores usados como referência (VR). Valores expressos em fração em massa ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

**Tabela 3.2:** Valores médios obtidos e coeficientes de variação (CV) no MR FER-2 e valores usados como referência (VR). Valores expressos em fração em massa ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

**Tabela 3.3:** Valores médios obtidos e coeficientes de variação (CV) no MR FER-3 e valores usados como referência (VR). Valores expressos em fração em massa ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

**Tabela 3.4:** Valores médios obtidos e coeficientes de variação (CV) no MR FER-4 e valores usados como referência (VR). Valores expressos em fração em massa ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

**Tabela 3.5:** Valores médios obtidos e coeficientes de variação (CV) no MR IF-G e valores usados como referência (VR). Valores expressos em fração em massa ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

**Tabela 3.6:** Valores dos limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e de determinação dos métodos (LDM). A concentração teórica se refere à solução preparada e a medida à média das 10 análises da solução, seguida do respectivo coeficiente de variação (CV). Valores de fração em massa em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

**Tabela 3.7:** Valores obtidos para o MRC BRP-1 e valores de referência certificados (VRC).  
<sup>1</sup>Valores informativos no certificado (Cotta & Enzweiler 2008).

**Tabela 3.8:** Valores de fração em massa obtidos pelo método de dissolução por bomba PTFE para o MCQ, IF

## ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA - *Analysis of Variance* – Análise de Variância

BIF – *Banded Iron Formation* – Formação Ferrífera Bandada

BRP-1 – Material de Referência Certificado de basalto (Basalt Ribeirão Preto) produzido pela Universidade Estadual de Campinas

BRU – Itabirito friável proveniente da Mina de Brucutu, São Gonçalo do Rio Abaixo, MG

CC-ICP-MS – *Collision Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado equipado com cela de colisão

CITAC – *The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry*

CV – Coeficiente de Variação

DA – Digestão Ácida

DAS – *Digestion Acid System* – Sistema de Digestão Ácida

DEGEO – Departamento de Geologia

DIR – *Dissimilatory Iron Reduction* – Redução Dissimilatória de Ferro

EURACHEM – *A Focus for Analytical Chemistry in Europe*

ETR – Elementos Terras Raras

ETV – *Electrothermal Vaporization* – Vaporização Eletrotérmica

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Total – Óxido de Ferro total

FER-1 - Material de Referência de formação ferrífera proveniente do Canadá

FER-2 - Material de Referência de formação ferrífera proveniente do Canadá

FER-3 - Material de Referência de formação ferrífera proveniente do Canadá

FER-4 - Material de Referência de formação ferrífera proveniente do Canadá

GeoREM – *Geological and Environmental Reference Materials* – Banco de dados do Instituto Max Planck para material de referência geológicos e ambientais

GIF – *Granular Iron Formation* – Formação Ferrífera Granular

Ga – Giga-anos – Bilhões de Anos

Gt – Gigatoneladas – Bilhões de Toneladas

H<sub>2</sub>O - Água

HCl – Ácido clorídrico

HClO<sub>4</sub> – Ácido perclórico

HF – Ácido fluorídrico

HFr - Hematita friável proveniente de minas em Itabira, MG

HNO<sub>3</sub> – Ácido nítrico

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração

ICP-MS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-OES – *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

ID-TIMS – *Isotopic Dilution - Thermal Ionization Mass Spectrometry* – Diluição isotópica – Espectrometria de Massas por Ionização Térmica

IF - Itabirito friável proveniente de minas em Itabira, MG

IF-G - Material de Referência de formação ferrífera proveniente da França

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

ISO - *International Organization for Standardization*

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

$K_2Cr_2O_7$  – Dicromato de potássio

LA – *Laser Ablation* – Ablação a Laser

LD – Limite de detecção

LDM – Limite de detecção do método

$LiBO_2$  – Metaborato de lítio

$LiB_4O_7$  – Tetraborato de lítio

LGqA – Laboratório de Geoquímica Ambiental

Ln – Lantanídeos

LQ – Limite de quantificação

MC-ICP-MS – *Multiple Colector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* – Multi Coletor - Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

MCQ – Material de Controle de Qualidade

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MG – Minas Gerais

MR – Material de Referência

MRC – Material de Referência Certificado

$Na_2CO_3$  – Carbonato de sódio

$Na_2O_2$  – Peróxido de sódio



NaOH – Hidróxido de sódio

PAAS – *Post Archean Australian Shale*

PFA - *Perfluoroalcoxy*

PTFE - Politetrafluoretileno

QFe – Quadrilátero Ferrífero

SiF<sub>4</sub> – Fluoreto de silício

Sint - Sinterização

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

USEPA - *United States Environmental Protection Agency*

VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia

VM – Valor médio

VR – Valor de Referência

## 1. INTRODUÇÃO

Este texto apresenta o trabalho desenvolvido para a determinação de elementos-traço em formações ferríferas por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), bem como a preparação de um material de referência para controle de qualidade. A introdução é dividida em cinco partes: uma breve discussão sobre formações ferríferas, seguida de uma revisão sobre os elementos terras raras. Por fim, disserta-se sobre a técnica analítica utilizada, os métodos de dissolução de amostras e o controle de qualidade das análises.

### 1.1 FORMAÇÕES FERRÍFERAS

O termo *formações ferríferas* era usado para definir um *sedimento químico, tipicamente em bandas finas ou lâminas, contendo ferro de origem sedimentar com fração em massa mínima de quinze por cento, normalmente, mas não necessariamente, contendo camadas de chert* (James 1954). A definição atualmente aceita menciona uma fração em massa mínima de ferro e admite-se a presença de camadas de quartzo ou carbonatos intercaladas às de óxidos de ferro. (Klein 2005; Bekker *et al.* 2010). Texturalmente, estas formações são divididas, principalmente, em dois grandes grupos: as formações ferríferas bandadas (BIF – Banded Iron Formation) e as formações ferríferas granulares (GIF – Granular Iron Formation) (Bekker *et al.* 2010).

As BIFs são comumente encontradas em sucessões de rochas metassedimentares do Arqueano ao Paleoproterozóico, enquanto as GIFs são mais comuns em sucessões Paleoproterozóicas. Após esta época, as formações ferríferas voltaram a aparecer no final do Neoproterozóico (Figura 1.1). As BIFs são mais abundantes que as GIFs e, conseqüentemente, constituem as principais fontes mundiais de minério de ferro (Klein 2005). O Brasil possui reservas medidas e indicadas de cerca de 29 bilhões de toneladas (Gt) de minério de ferro, situando o país em quarto lugar em relação às reservas mundiais, de 160 Gt (IBRAM 2011). Destas reservas, cerca de 29% estão situadas no estado do Pará e 67% no estado de Minas Gerais, principalmente no Quadrilátero Ferrífero (QFe). Nesta região, são encontradas BIFs metamorfizadas e oxidadas, chamadas de Itabiritos. Estes depósitos passaram por diversos processos que obliteraram as características primárias dos sedimentos originais, resultando em um enriquecimento do minério (Spier *et al.* 2007).

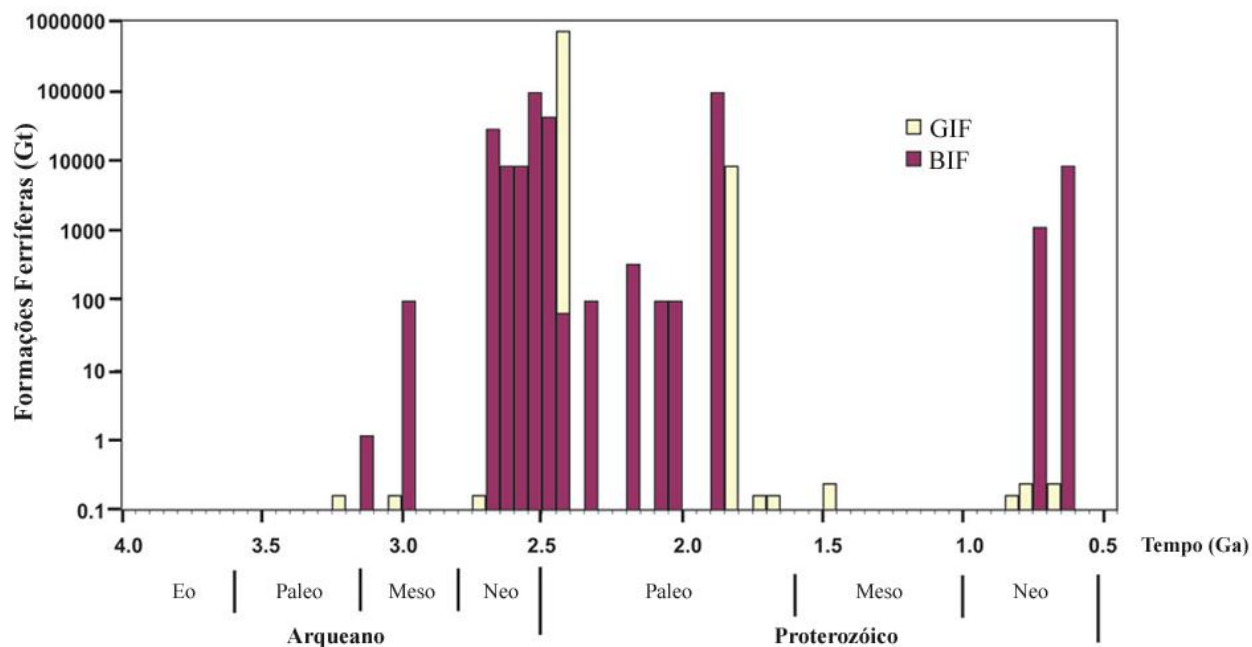


Figura 1.1: Distribuição da abundância de formações ferríferas bandadas (BIF) e formações ferríferas granulares (GIF) através do tempo (adaptado de Raiswell & Canfield 2012).

As formações ferríferas mundiais foram depositadas por mais de três bilhões de anos, mas como o “Sistema Terra” mudou fundamentalmente, o mesmo aconteceu com o estilo de deposição destas formações. Apesar disso, os principais aspectos que influenciaram na gênese das formações, como vulcanismo, evolução da biosfera e a composição dos oceanos, são bastante discutidos (e.g. Uchino *et al.* 1995; Holland 2005; Dossing *et al.* 2009; Bekker *et al.* 2010).

A composição química, incluindo elementos maiores, menores e traços, e isotópica são as principais ferramentas utilizadas para o estudo da origem das formações ferríferas (Baldwin *et al.* 2011). A fração em massa de elementos-traço, em especial dos elementos terras raras (ETR), é particularmente útil nos estudos destas formações. As pesquisas sobre ETR se concentram principalmente em anomalias de európio (Eu), como traçadores de ocorrências de hidrotermalismo, das anomalias de cério (Ce), como rastreadores das condições de oxidação, e do perfil completo dos ETR, na determinação dos aspectos deposicionais e paleoambientais das BIFs.

Vários estudos utilizaram as frações em massa de ETR para desenvolver modelos sobre a gênese das formações ferríferas (e.g. Uchino *et al.* 1995; Takahashi *et al.* 2007; Selmi 2008; Dossing *et al.* 2009). Klein (2005) afirma que, em quase todas as ocorrências de formações ferríferas bandadas (BIF), o perfil dos ETR, geralmente com anomalias positivas de európio, indica que a fonte de ferro e silício é resultado de misturas entre atividades hidrotermais de fundo oceânico e água do mar. Spier *et al.* (2007) utilizaram o padrão dos ETR e as razões Y/Ho para sugerir que os itabiritos da formação Cauê (QFe) possuem origem marinha. A partir das frações em massa dos ETR, em especial da ausência de anomalia negativa de Ce em materiais de referência de BIF, Bau & Alexander (2009) confirmam as hipóteses da prevalência de um sistema atmosfera-hidrosfera anóxico em 2,7 Ga e do grande evento de oxidação no início do Paleoproterozóico.

Ampliando a diversidade de elementos analisados, outros aspectos sobre a gênese das BIF podem ser estudados. Por exemplo, a razão molar Ni/Fe preservada nas BIFs ao longo do tempo é utilizada em estudos sobre a atividade microbiana marinha antiga (Konhauser *et al.* 2009). Além disso, medidas combinadas de isótopos de ferro ( $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$  e  $^{57}\text{Fe}$ ), carbono ( $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ ), oxigênio ( $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ ) e enxofre ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  e  $^{36}\text{S}$ ) são também usadas para o entendimento da gênese destas formações (Czaja *et al.* 2010). Johnson *et al.* (2008) estudaram os registros dos ciclos redox do ferro nas BIFs da bacia Hamersley (Austrália) utilizando as razões isotópicas do  $\delta^{56}\text{Fe}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  de amostras de magnetita e siderita. Heimann *et al.* (2010) mostraram que a composição dos isótopos de ferro, carbono e oxigênio em amostras de carbonatos das BIFs de Kuruman e Gamohaan (África do Sul) refletem uma via de formação antigênica na pilha sedimentar antes da litificação, onde a redução microbiana do ferro (do inglês *Dissimilatory Iron Reduction – DIR*) foi o principal processo que controlava as razões isotópicas na siderita.

## 1.2 ELEMENTOS TERRAS RARAS

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda que o termo *elementos terras raras (ETR)* seja usado para classificar os elementos escândio, ítrio e da série do lantânio (número atômico de 57 a 71). O termo “lantanídeos (Ln)” é reservado apenas para os elementos de número atômico de 57 a 71 (IUPAC 2005). Porém, estes termos ainda não são amplamente utilizados em estudos geoquímicos e os ETR são, geralmente, considerados como os elementos da série do lantânio. Neste trabalho, será considerado como ETR o grupo de elementos sugerido pela IUPAC e, como Ln os elementos da série do lantânio. O elemento promécio, número atômico 61, não ocorre na natureza, devido à rápida desintegração de seus isótopos, e não será considerado. É conveniente dividir os Ln em dois grupos com base nos respectivos pesos atômicos: lantanídeos leves, do La ao Sm, e pesados, do Gd ao Lu.

Os lantanídeos pertencem ao grupo IIIA da tabela periódica e possuem propriedades físicas e químicas muito semelhantes. Esta uniformidade é resultante da natureza de suas configurações eletrônicas, levando a um estado de oxidação 3+, particularmente estável. Entretanto, os Ln podem apresentar estados de oxidação +2 e +4, mas apenas o  $\text{Eu}^{2+}$  e o  $\text{Ce}^{4+}$  ocorrem em sistemas naturais de forma substancial. As proporções dos diferentes estados de oxidação podem ser dependentes da composição, temperatura e pressão do sistema, fazendo com que as variações nas razões  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  possam ser usadas para estabelecer, entre outras, as condições redox do ambiente. Apesar da similaridade do comportamento geoquímico, estes elementos podem ser fracionados, uns dos outros, por diversos processos petrológicos e mineralógicos (Henderson 1984).

As frações em massa dos Ln são normalmente apresentadas em função do número atômico. Em geral, as propriedades nucleares fazem com que os Ln com número atômico par sejam mais estáveis, sendo mais abundantes que os Ln com número atômico ímpar. Consequentemente, os diagramas apresentem um padrão em *zig-zag*. Além disso, é observado um pequeno e constante decréscimo do raio iônico com o aumento do número atômico para um dado número de coordenação.

Para eliminar o efeito *zig-zag* e melhor interpretar os resultados, convencionou-se normalizar as frações em massa obtidas em relação a uma referência, expressa como logaritmo de base 10. As frações em massa de referência podem ser de meteoritos condríticos, de médias de rochas sedimentares ou de estimativas para a crosta terrestre. Neste trabalho, todos os diagramas de normalização foram construídos tomando como referência os valores do PAAS (Post Archean Australian Shale) (McLennan 1989), como sugerido por Spier *et al.* (2007).

Há alguns trabalhos na literatura que descrevem a determinação dos Ln em amostras de formações ferríferas, mas as baixas frações em massa desses elementos na matriz requerem um estudo do procedimento analítico e a sua validação (Dulski 2001). Uma dificuldade neste aspecto é a limitada disponibilidade de materiais de referência (MR) de formações ferríferas. Há cinco MR internacionais com essa matriz, mas nenhum possui valores certificados dos Ln, mas somente alguns resultados publicados. No Brasil, o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) produziu alguns MR de minério de ferro, extraído das ocorrências de formações ferríferas do Quadrilátero Ferrífero, mas eles só possuem valores certificados de elementos maiores e menores, e têm sido produzidos em lotes relativamente pequenos.

### 1.3 ICP-MS

A Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) é, atualmente, a principal técnica utilizada para a determinação de elementos-traço em amostras geológicas, especialmente, por ser multielementar e possuir limites de detecção apropriados. O princípio básico da ICP-MS é a diferenciação elementar com base na massa atômica. Esta depende do número de nêutrons presentes nos átomos e os diferentes elementos são constituídos por um, dois ou mais isótopos. A composição isotópica de cada elemento é bem estudada e definida. A espectrometria de massas não diferencia átomos neutros e, por isso, as amostras são excitadas por ionização dos átomos. Após a separação dos íons das espécies neutras e interferentes, a detecção ocorre com base  $m/z$  (massa sobre carga). Na ICP-MS, a fonte de energia para a ionização é um plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP), em que o gás se encontra superaquecido e parcialmente ionizado (Linge & Jarvis 2009).

A amostra passa, normalmente, por seis etapas durante a análise num ICP-MS:

- Conversão da amostra em uma forma adequada para a introdução no plasma;
- Ionização da amostra no plasma;
- Extração dos íons do plasma;
- Focalização e extração dos íons para o espectrômetro de massas;
- Separação dos íons no espectrômetro;
- Contagem dos íons para a quantificação de cada elemento na amostra original, em relação a uma calibração dedicada.

Amostras sólidas, líquidas e gasosas podem ser analisadas por ICP-MS. A introdução de soluções é relativamente simples e provavelmente a mais usada, mas requer que amostras geológicas sólidas, como as de formações ferríferas, sejam previamente dissolvidas. Esta dissolução pode ser total ou parcial, dependendo da finalidade da análise.

Para a análise de amostras sólidas, pode-se utilizar a vaporização eletrotérmica (ETV – *Electrothermal Vaporization*) e a ablação a laser (LA – *Laser Ablation*). Ambas as técnicas convertem o sólido diretamente em aerossol. A ETV normalmente utiliza filamentos e superfícies metálicas ou eletrodos de grafite para a vaporização da amostra. A LA consiste na focalização da radiação pulsante emitida por um sistema laser, que arranca partículas da superfície da amostra e que são misturadas a um gás inerte e conduzidas ao plasma (Giné-Rosias 1999). Atualmente, esta técnica é usada em diversos materiais geológicos, inclusive em formações ferríferas. Baldwin *et al.* (2010) utilizam a LA-ICP-MS para a determinação de ETR, níquel e cromo em microbandas de *chert* de amostras de formações ferríferas pré-selecionadas. Neste caso, a distribuição dos elementos de interesse entre as fases da matriz pode ser distinta e é interessante poder realizar a análise *in situ* das bandas de *chert* e de ferro separadamente. Além disso, os limites de detecção dos ETR encontram-se na faixa de dezenas de  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$  (picograma por grama).

Apesar de sua versatilidade, algumas limitações devem ser consideradas na escolha da ICP-MS como técnica analítica. A formação de interferentes poliatômicos no plasma, isto é, de moléculas ionizadas de óxidos, hidróxidos e com argônio é uma das principais dificuldades encontradas nas análises de materiais geológicos (Linge & Jarvis 2009). As massas das espécies formadas podem se sobrepor às dos elementos de interesse, resultando em medidas errôneas. Isto acontece principalmente nos instrumentos mais utilizados/acessíveis, cujo espectrômetro de massas é um filtro quadrupolar que não é capaz de diferenciar entre as massas de interferentes e de analitos muito próximas. A utilização de uma cela de colisão e/ou reação pode atenuar este tipo de interferência em certas regiões do espectro.

As celas de colisão, como a presente no espectrômetro utilizado, são pressurizadas com gases, como por exemplo uma mistura He/H<sub>2</sub>. O feixe de íons ao atravessar a cela encontra as moléculas de gás e, por choque com as mesmas, os íons poliatômicos interferentes (maiores) perdem energia e são discriminados eletronicamente antes de entrar no quadrupolo. As condições instrumentais da cela de colisão utilizada neste trabalho foram as mesmas otimizadas e definidas por Cotta & Enzweiler (2012).



## 1.4 DISSOLUÇÃO DE MATERIAIS GEOLÓGICOS

A decomposição, ou digestão, da amostra é uma etapa crítica em análises geoquímicas. Para uma dissolução completa do material geológico, é necessária a destruição da estrutura cristalina dos minerais constituintes (Cotta 2010). Os métodos mais utilizados para esta dissolução são os ataques multiácidos e as fusões com diferentes fundentes, ou ainda, a sinterização. Nesta última, o aquecimento da amostra com o fundente é realizada numa temperatura um pouco inferior à de fusão do fundente.

Os ataques multiácidos utilizam principalmente ácido fluorídrico (HF), ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido clorídrico (HCl). O HF é o responsável por dissolver os silicatos, enquanto os outros ácidos são fundamentais para a oxidação, e consequente decomposição, das outras fases minerais presentes, como óxidos, hidróxidos e sulfetos (Yu *et al.* 2001), na estabilização dos íons em solução e na remoção do HF. O HClO<sub>4</sub> é também utilizado para decomposição de fluoretos insolúveis que podem ser formados durante a decomposição com HF (Robinson *et al.* 1999). A utilização de grandes quantidades de HCl durante a digestão e nas soluções finais das amostras deve ser evitado pois o cloro pode produzir interferentes poliatômicos no ICP. Apesar disso, este ácido é fundamental para a estabilização de diversos elementos na solução, especialmente o ferro e os ETR (Makishima e Nakamura 1997, Robinson *et al.* 1999).

As adições ácidas são seguidas de etapas de evaporação, normalmente em chapas aquecedoras, principalmente para a eliminação dos ácidos residuais, especialmente o HF, e do silício, na forma de SiF<sub>4</sub>. Alguns autores recomendam a evaporação até a secura (Boer *et al.* 1993, Eggins *et al.* 1997), enquanto outros propõem o aquecimento até a formação de uma massa úmida (Cheatham *et al.* 1993, Yokoyama *et al.* 1999). As desvantagens dos ataques ácidos são, principalmente, os longos tempos de digestão e de evaporação, apesar da utilização de temperatura e pressão elevadas acelerar a decomposição de fases mais resistentes, como zircão e turmalina.

As fusões são usadas principalmente porque são rápidas e pela capacidade de destruir fases resistentes. Entretanto, elas geralmente requerem a utilização de compostos como  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaOH}$ , que resultam em soluções finais com elevadas quantidades de sólidos totais dissolvidos (STD) e brancos de procedimento muito contaminados. Como consequência, pode haver a deterioração do sinal analítico e um incremento nos limites de detecção, o que são limitações para determinar elementos cujas frações em massa são muito pequenas em dada matriz (Meisel *et al.* 2002). Alguns fundentes, como os boratos de lítio, potencialmente contaminam o sistema de introdução de amostras, especialmente com B, dificultando o uso do equipamento para determinar este elemento em outros tipos de amostras.

A sinterização com  $\text{Na}_2\text{O}_2$  é amplamente utilizada pois, além de ser rápida, dissolve grande parte dos minerais mais resistentes, e dependendo do procedimento, eleva pouco os valores de STD. Os brancos de procedimento apresentam concentrações médias relativamente superiores ao ataque ácido, mas ainda aceitáveis para determinar elementos-traço, quando se utiliza reagentes de alta pureza. Normalmente, o sinterizado é facilmente dissolvido em água, o que leva à precipitação de hidróxidos de Fe e Ti, e à coprecipitação de diversos traços, como os ETR. Assim, um grupo de elementos de interesse pode ser separado da solução, na qual permanecem dissolvidos o Na e o Si (Kleinhanns *et al.* 2002).

Apesar do grande número de técnicas disponíveis, a completa dissolução de todos os tipos de amostras geológicas ainda é um problema. Os métodos de dissolução precisam ser refinados para cada grupo de elementos em uma determinada matriz (Totland *et al.* 1992). A dissolução de amostras de formações ferríferas para a determinação de elementos-traço por ICP-MS foi descrita por alguns autores. Dulski (1992, 2001), Uchino *et al.* (1995) e Baker *et al.* (2002) utilizaram ataques multiácidos e, no último caso, a determinação foi realizada num ICP-MS com coletores múltiplos (MC-ICP-MS) após separação dos ETR em coluna de troca iônica. Além destes, outros autores utilizaram o MR IF-G para controle de qualidade das análises e a digestão ácida como método de dissolução das amostras (e.g. Barrat *et al.* 2000, Bolhar *et al.* 2004 e Kamber *et al.* 2004).

Dulski (2001) analisou 90 materiais de referência de diversas matrizes, inclusive os utilizados neste trabalho, usando método de dissolução ácida sob pressão. A principal diferença deste método para o descrito no presente trabalho é o equipamento/tempo de digestão. Dulski utilizou o sistema de digestão ácida DAS (Pico Trace, Alemanha), que é composto por um bloco de digestão com diversos frascos (16 ou 32), equipado com um dispositivo para a evaporação e neutralização dos ácidos. Este equipamento suporta condições de temperatura e pressão similares ao conjunto de dissolução com carcaças (bombas) de aço utilizadas neste trabalho.

No presente trabalho utilizou-se os métodos de dissolução para matrizes geológicas, como basalto, riolito e granito, descritos por Cotta & Enzweiler (2012). Diversos testes foram realizados para obter a completa dissolução de amostras e dos materiais de referência de formações ferríferas FER-1, FER-2, FER-3, FER-4 e IF-G. Após cada rodada de análise, os resultados foram avaliados com o objetivo de aprimorar os procedimentos de dissolução para esta matriz.

## 1.5 CONTROLE DE QUALIDADE

Segundo o Guia de Qualidade em Química Analítica CITAC/Eurachem (Guide to Quality in Analytical Chemistry CITAC/Eurachem 2002), controle de qualidade é definido como “*técnicas e atividades operacionais que são utilizados para satisfazer as exigências de qualidade*”. Os procedimentos de controle de qualidade se relacionam para garantir a qualidade dos resultados das análises, e incluem, entre outros, análises em duplicatas, preparação de brancos de procedimento e a utilização de materiais de referência (MR).

O MR é definido como “*um material suficientemente homogêneo e estável com respeito a uma ou mais propriedades especificadas, as quais foram estabelecidas para serem adequadas ao uso pretendido em um processo de medição*” (ISO Guide 35 2006). Há diferentes categorias de materiais de referência, dependendo da forma de produção e caracterização, e que devem ser consideradas ao se fazer usos deles. Entre elas temos os materiais de referência certificados (MRC) e os materiais de referência para controle de qualidade (MCQ).

O MRC é “*um material de referência com uma ou mais propriedades especificadas caracterizadas por um procedimento metrologicamente válido, acompanhado de um certificado com o valor da propriedade especificada, a incerteza associada e a rastreabilidade metrológica declarada*” (ISO Guide 35 2006). Rastreabilidade metrológica é “*propriedade de um resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição*” (VIM 2008). Os MRC são usados para conferir rastreabilidade metrológica, estimar incertezas de medições, calibrar instrumentos e validar métodos analíticos.

Os materiais de referência para controle de qualidade representam amostras de rotina e podem ter valores bem definidos para os elementos de interesse. Para ser utilizado como MCQ, o material precisa ser suficientemente homogêneo e estável pelo tempo estimado de uso. Os MCQ frequentemente são produzidos internamente nos próprios laboratórios para o controle metrológico de qualidade das análises, tais como verificações de desempenho de instrumento de medida e estudos de precisão/estabilidade do método analítico. Os MCQ estão presentes na base da cadeia metrológica de medições, Figura 1.2, que é fundamental para a rastreabilidade metrológica.



Figura 1.2: Cadeia metrológica de medições (adaptado de Kane 2000)

Além da utilização de materiais de referência, o estabelecimento dos limites de detecção (LD) e limites de detecção dos métodos (LDM) são fundamentais para o controle de qualidade das medições. Existem diversas formas descritas para calcular os LDM, mas este é um assunto bastante debatido e controvertido (Yang *et al.* 2005). A USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) define limite de detecção do método como “a concentração mínima de uma substância que pode ser medida e reportada com confiança de 99% de que a concentração do analito é maior do que zero, e é determinada na análise de uma amostra de dada matriz que contém o analito”.

A USEPA utiliza este conceito para especificar LDM em análises de água, onde a matriz pode ser simulada facilmente no laboratório utilizando água ultrapura. Em análises de rochas e sedimentos é difícil encontrar um material de referência representativo, com frações em massa elementares próximas ao LDM (Yang & Low 2006). Com isso, para se estabelecer o limite de detecção do método, normalmente utiliza-se a análise de um branco de procedimento dopado com concentrações dos analitos de interesse de três a cinco vezes o limite de detecção.

## **1.6 OBJETIVOS**

Os principais objetivos deste trabalho são: a) propor e validar métodos analíticos para determinar elementos-traço, especialmente, os lantanídeos, em amostras de formações ferríferas e b) preparar um material de controle de qualidade (MCQ) da matriz estudada.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Água ultrapura utilizada em todos os procedimentos foi obtida em sistema Milli-Q (*Millipore, Billerica, MA, EUA*). Os ácidos concentrados HF, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> e HCl (*MERCK<sup>®</sup>, Darmstadt, Alemanha*) foram purificados em sistemas de sub-destilação (*Savillex, Eden Prairie, MN, EUA* e *DuoPur, Milestone, Sorisole, Itália*). O Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> granular (pureza >95% m/m, *Fluka, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA*) utilizado na sinterização em cadinhos de carbono vítreo (*Sigradur, Thierhaupten, Alemanha*) foi pulverizado em moinho planetário com potes e bolas de ágata e mantido em dessecador até o uso. Frascos de PFA (60 mL) (*Savillex, Eden Prairie, MN, EUA*) e PTFE (23 mL) inseridos em carcaças (bombas) tipo *PARR* foram utilizados nas digestões ácidas e lavados antes de cada análise com solução contendo HNO<sub>3</sub> (8% v/v) e HCl (2% v/v) e enxaguados com água. As soluções de calibração e os padrões internos (Rh e Re) foram preparados a partir de soluções certificadas de 10,00 ± 0,03 µg·mL<sup>-1</sup> (*High-Purity Standards, Charleston, SC, EUA*), cujas concentrações são metrologicamente rastreáveis à série SRM 3100 do NIST, por pesagem em balanças analíticas (*Sartorius, Goettingen, Alemanha*). As medições de 38 elementos-traço, incluindo os lantanídeos, foram realizadas em ICP-MS quadrupolar equipado com cela de colisão (CC-ICP-MS, *Thermo X Series 2*).

## 2.1 MATERIAIS DE REFERÊNCIA E AMOSTRAS

Para o estudo dos métodos analíticos propostos, foram utilizados os materiais de referência de formações ferríferas FER-1, FER-2, FER-3 e FER-4 (CCRMP, CANMET-MMSL, Canadá) e IF-G (GIT-IWG, França). McLeod *et al.* (1982) estudaram a mineralogia e petrologia dos MR canadenses. Govindaraju (1984) reproduziu uma descrição fornecida por P. Appel (1980) sobre a mineralogia do MR francês.

O FER-1 possui magnetita e quartzo como minerais principais e martita, goethita, apatita, siderita, pirita e galena como alguns minerais acessórios. O FER-2 possui magnetita como mineral principal, tendo quartzo e anfibólio em menores quantidades. Biotita, clorita, apatita, hematita e pirita são alguns dos minerais acessórios. Os materiais FER-3 e FER-4 são provenientes da mesma mina, e são constituídos pelos mesmos minerais, mas em proporções diferentes. Ambos os materiais possuem quartzo como mineral principal, seguido de magnetita. Os principais minerais acessórios são clorita, apatita, pirita e hematita. O IF-G é proveniente de uma formação tipicamente bandada, que apresenta quartzo e magnetita como minerais principais. O material contém quantidades menores de actinolita e pirita.

Para preparar o material de controle de qualidade deste estudo, três amostras de formações ferríferas, BRU (Itabirito friável, proveniente da Mina de Brucutu, São Gonçalo do Rio Abaixo, MG), IF e HFr (Itabirito friável e hematita friável, respectivamente, proveniente de minas em Itabira, MG) foram cedidas pela empresa Vale, numa parceria com o Departamento de Geologia (UFOP). As amostras (~10 kg), que apresentavam granulometria média, foram homogeneizadas e quarteadas e, para os testes iniciais, cerca de 100 g de cada uma foram moídas em pote, disco e cilindro de ágata num moinho vibratório (Fristsch, Alemnha).

O material de referência certificado BRP-1 (Basalto de Ribeirão Preto, UNICAMP, Brasil) foi utilizado para conferir rastreabilidade metrológica aos valores obtidos para o MCQ, com a limitação de se tratar de matriz distinta.



### **2.1.1 PREPARAÇÃO DO MCQ**

Cerca de 6,5 kg da amostra original foram secos em estufa a 80 °C por 3 dias. A amostra possuía granulação média sendo necessário apenas utilizar a moagem para cominuir os grãos. Foi utilizado moinho vibratório com pote, cilindro e disco de ágata. Por limitação do tamanho do pote, alíquotas de 170 g foram moídas por 10 min até completar toda a massa da amostra.

Para a homogeneização do lote, o material moído foi colocado em um pote de polietileno com tampa de rosca. O conteúdo foi homogeneizado pela rotação manual do pote em direções e sentidos alternados, durante dois dias. Após este procedimento, o material foi colocado em uma superfície lisa e previamente limpa, quarteado manualmente e envasado em potes de vidro de 60 mL com tampas plásticas. Para que a divisão da amostra fosse feita da forma mais eficiente possível, os potes foram preenchidos até cerca de 100 g com alíquotas das 4 partes resultantes do quarteamento. Tanto o pote de polietileno quanto os potes de vidro foram previamente lavados com solução ácida de limpeza ( $\text{HNO}_3$  5% e  $\text{HCl}$  2%) e secos em estufa a 80 °C por 4 horas. Os 64 potes resultantes foram etiquetados e numerados seguindo a ordem de envase e seguiram para os testes de homogeneidade.

## **2.2 MÉTODOS DE DIGESTÃO**

Os três métodos de digestão testados tiveram como base os propostos por Cotta & Enzweiler (2012), onde os autores desenvolvem e aprimoram procedimentos para determinar elementos-traço em materiais geológicos como basaltos, riolitos e granitos. Todos os testes foram realizados com as amostras candidatas a MCQ e os MR disponíveis, após a homogeneização do conteúdo dos frascos por rolamento e a secagem de subamostras a 100 °C por pelo menos 1 hora antes de cada pesagem. Todas as amostras e MR são referidas como “amostras” durante a descrição dos procedimentos, exceto quando especificado. Neste trabalho, todas as evaporações foram realizadas até a formação da massa úmida.

### **2.2.1 DIGESTÃO ÁCIDA**

Porções-teste de 100 mg de cada amostra foram pesadas diretamente nos frascos PFA. Adicionou-se 2 mL de HF, 0,5 mL de HNO<sub>3</sub> e 0,5 mL de HCl. Os frascos foram fechados com as respectivas tampas e aquecidos em chapa aquecedora a 110 °C por 48 h. Após a abertura dos frascos, as soluções foram evaporadas até quase a secura e retomadas, quatro vezes, após a adição de 0,5 mL de HClO<sub>4</sub>, 1 mL de HNO<sub>3</sub>, 2 mL de HNO<sub>3</sub> + 2 gotas de HCl e de 2 mL de HNO<sub>3</sub> + 2 mL de H<sub>2</sub>O, respectivamente a cada retomada. Os frascos foram fechados e aquecidos a 110 °C por 1 h. Após o resfriamento, as soluções límpidas resultantes foram transferidas para tubos de centrífuga de 50 mL e diluídas para 20,0 g (Figura 2.1).

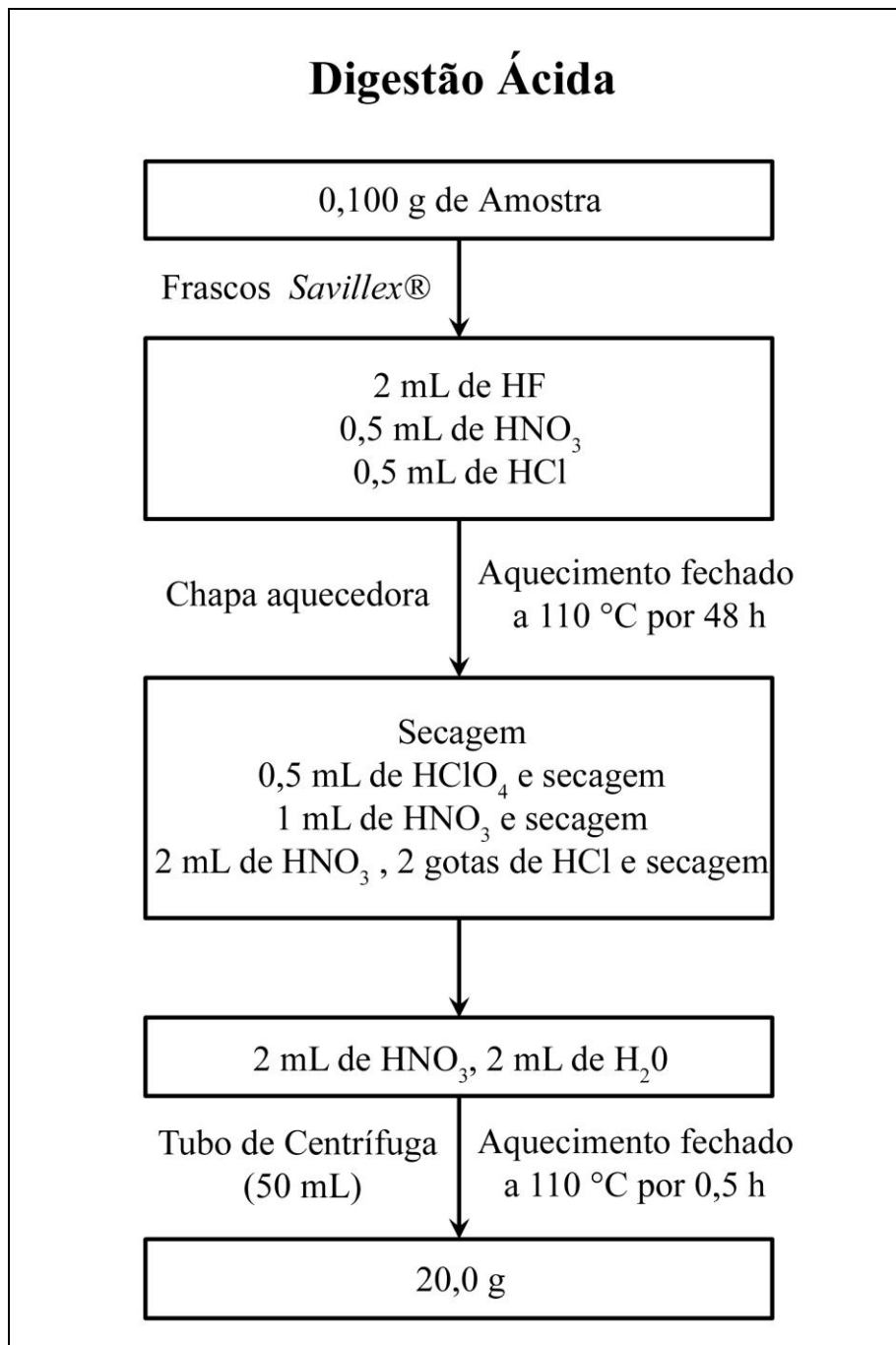


Figura 2.1: Esquema do método de digestão ácida

### 2.2.2 DIGESTÃO ÁCIDA SOB PRESSÃO (BOMBA PTFE)

Para os testes de digestão sob pressão, porções-teste de 100 mg de cada amostra foram pesadas diretamente nos frascos de Teflon (PTFE). Num primeiro teste, adicionou-se 0,5 mL de HCl, 0,5 mL de HNO<sub>3</sub> e 2 mL de HF. Os frascos foram fechados, selados com fita de PTFE e inseridos em “jaquetas” de aço (Figura 2.2). O conjunto foi aquecido em estufa a 180 °C por 5 dias. Num segundo teste, houve a adição de 2 mL de H<sub>2</sub>O logo após a pesagem das porções-teste. Após o resfriamento e abertura, os frascos de PTFE seguiram a mesma sequência que os utilizados na digestão ácida, exceto na penúltima etapa, onde os frascos foram aquecidos a 110 °C por 12 h (Figura 2.3).

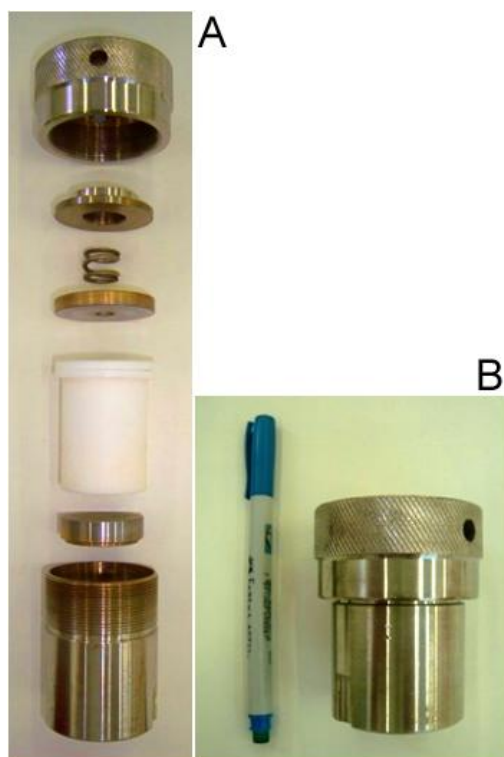


Figura 2.2: Esquema da disposição das peças da “Bomba PTFE”: (a) aberta e (b) fechada.

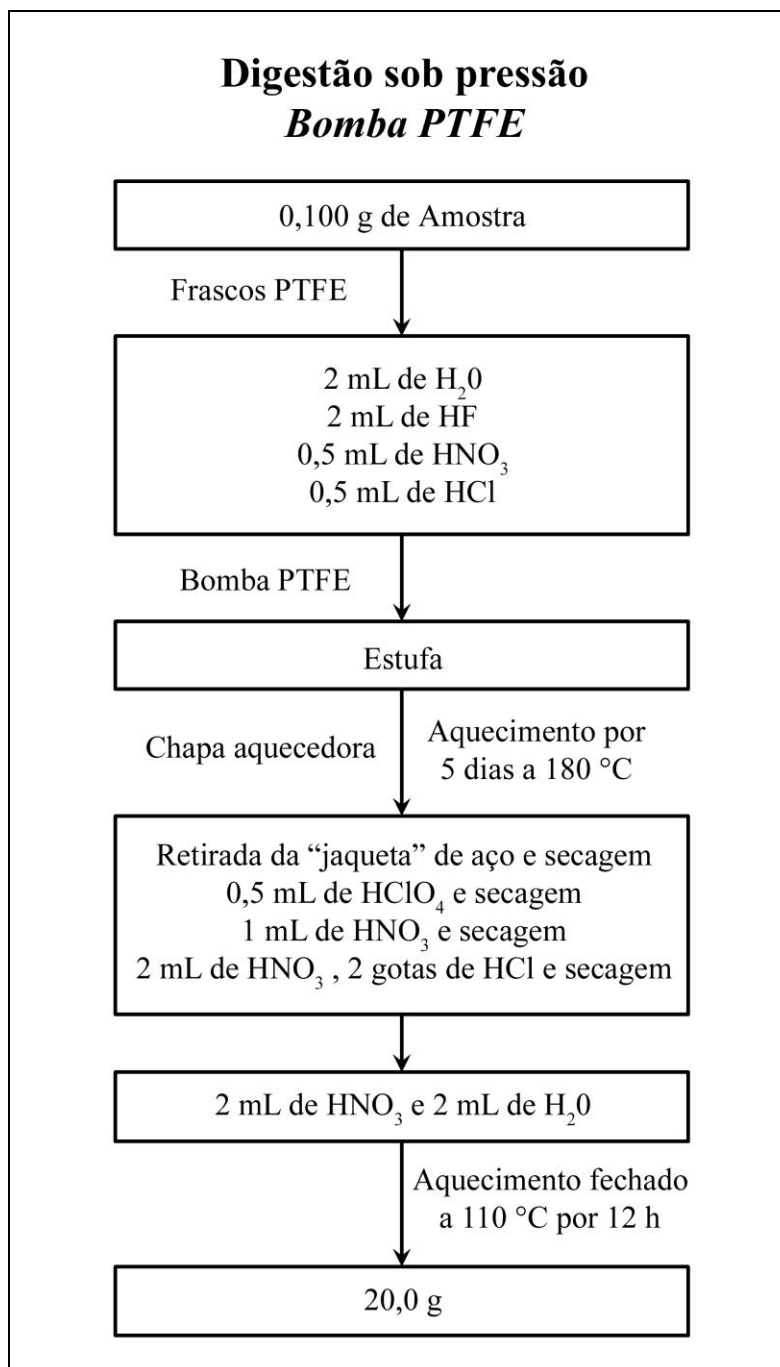


Figura 2.3: Esquema do método com bomba PTFE

### 2.2.3 SINTERIZAÇÃO

Cerca de 600 mg de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (previamente seco a vácuo) e 100 mg de cada amostra foram pesados diretamente nos cadinhos de carbono vítreo e homogeneizados. Os cadinhos foram aquecidos em mufla a 480 °C por 0,5 h. Após o resfriamento, adicionou-se cuidadosamente cerca de 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , misturou-se as soluções com agitadores magnéticos por 10 min, transferiu-se as soluções resultantes para tubos de centrifuga de 50 mL, lavando os cadinhos com 15 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Para a completa co-precipitação dos analitos de interesse, aqueceu-se os tubos em banho-maria por cerca de 1 h, como sugerido por Cotta & Enzweiler (2012). A solução foi centrifugada a 4000 rpm por 15 min, o sobrenadante descartado e o precipitado dissolvido pela adição de 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  + 2 mL de  $\text{HNO}_3$  + 2 gotas de HF + 2 gotas de HCl. O HCl foi adicionado para ajudar na estabilização do ferro, presente em concentrações elevadas. As soluções resultantes foram novamente centrifugadas e os sobrenadantes foram transferidos para novos tubos de centrifuga de 50 mL e diluídos para 20,0 g com  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 2.4).

A sinterização foi utilizada por dissolver minerais resistentes, resultando num sinterizado de fácil dissolução. O procedimento descrito é similar ao utilizado por Cotta e Enzweiler (2012) com exceção da massa de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  e a adição de HCl na solução final. Alguns autores sugerem a utilização de 0,6 g de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  e HCl em amostras com teores elevados de magnetita (p.ex. Meisel 2002, Yu *et al.* 2001), mas poucos analisaram materiais de formações ferríferas. Após a adição de água ao sinterizado, grande parte dos óxidos de ferro permaneceu insolúvel. Segundo Meisel *et al.* (2002), ao analisar MRC de matriz granito e gabro, em alguns casos, a magnetita permanecia precipitada após a dissolução do sinterizado. Este problema era resolvido com o aquecimento do resíduo com HCl concentrado. Esta alternativa não é viável para o presente trabalho, pois a quantidade de HCl necessária para dissolver o precipitado resultaria em altos níveis de interferências moleculares. Com isso, os óxidos de ferro que permaneciam precipitados no tubo após a última etapa de aquecimento foram separados por centrifugação e descartados antes da diluição das soluções finais.

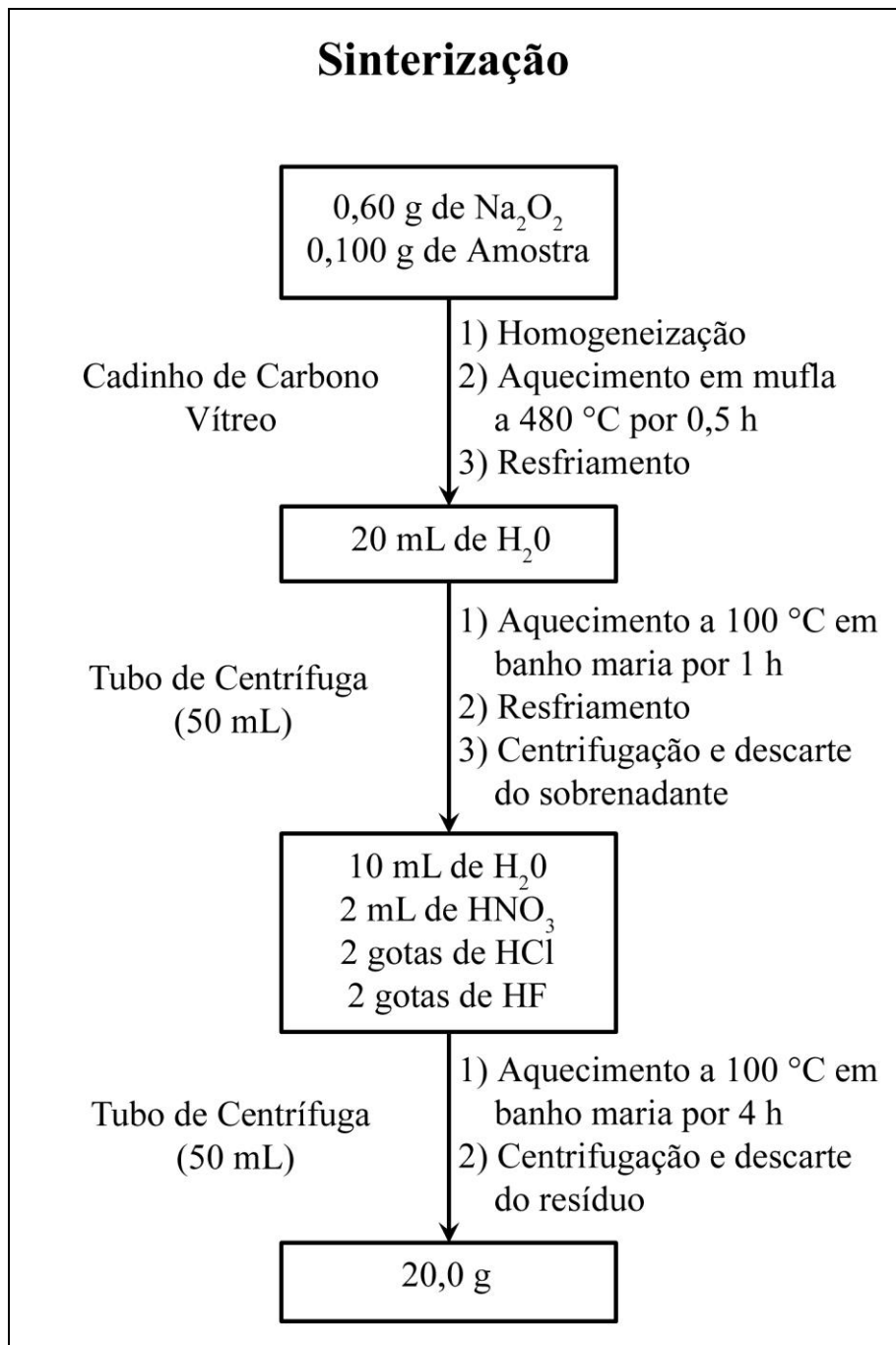


Figura 2.4: Esquema do método sinterização.

## 2.2.4 ANÁLISE POR ICP-MS

Antes de cada lote de análises, o plasma foi acionado e esperou-se cerca de 30 min para a estabilização das condições instrumentais, tais como fluxo de gás e temperatura da interface. Após este tempo, as condições de operação, conforme a Tabela 2.1, foram otimizadas segundo proposto por Cotta & Enzweiler (2012). Os parâmetros de operação do modo normal, principalmente extração e fluxo do nebulizador, foram otimizados utilizando uma solução contendo  $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  de Li, Co, In, Ba, Ce, Th e U com a finalidade máxima intensidade no sinal de  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{115}\text{In}$  e  ${}^{235}\text{U}$  e a mínima produção de óxidos e espécies bivalentes, monitorados pelas razões  ${}^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ / {}^{140}\text{Ce}$  e  ${}^{137}\text{Ba}^{++} / {}^{137}\text{Ba}^+$ , respectivamente. Os parâmetros do modo cela, principalmente fluxo da mistura  $\text{He} + 7\% \text{H}_2$ , foram otimizados para minimizar a presença da espécie  ${}^{78}\text{Ar}_2^+$  e obter máxima intensidade de sinal para  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{115}\text{In}$  e  ${}^{235}\text{U}$ .

Para análise no ICP-MS, alíquotas das soluções das amostras foram diluídas 2.000 vezes com  $\text{HNO}_3$  1%, com a adição de 100  $\mu\text{L}$  da solução dos padrões internos Rh e Re em concentração inicial e final de 200 e 2  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente, para correção do drift das medições instrumentais. Foram preparadas e analisadas 5 soluções com concentrações variando de 0,02 a 0,5  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  para elementos menos abundantes (e.g. Ln pesados) e de 2 a 50  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  para elementos mais abundantes na matriz (e.g. Ba e Zn). As soluções para a calibração do instrumento em relação aos mensurandos de interesse foram preparadas pela diluição gravimétrica das soluções-padrão disponíveis.

Os elementos Rh e Re foram usados como padrões internos, principalmente, por apresentarem baixa abundância natural nas amostras e por não sofrerem e nem gerarem interferências espectrais/poliatômicas significativas (Navarro 2004). Além disso, os isótopos  ${}^{103}\text{Rh}$  e  ${}^{185}\text{Re}$  possuem massas intermediárias aos elementos de interesse, sendo analisados no modo de cela e normal, respectivamente. O elemento índio foi inicialmente utilizado como padrão interno, juntamente com o Re, como sugerido por diversos autores (e.g. Yu *et al.* 2001, Meisel *et al.* 2002 e Cotta 2010). Porém, o MR FER-1 apresentou fração em massa significativa de índio (cerca de 4  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), sendo inadequado para uso como padrão interno e passou a ser incluído no grupo de elementos determinados.



Tabela 2.1: Condições instrumentais utilizadas nas medições no ICP-MS.

Potência do plasma	1370 W
Extração	-210 a -170 V
Fluxo de gás do plasma	13 L·min <sup>-1</sup>
Fluxo do nebulizador	0,82 – 0,85 L·min <sup>-1</sup>
Temperatura do nebulizador	4 °C
Tempo de integração	10-20 ms
Medidas	2x30 varreduras
Condições mínimas	<sup>140</sup> Ce <sup>16</sup> O <sup>+</sup> / <sup>140</sup> Ce < 2% e <sup>137</sup> Ba <sup>++</sup> / <sup>137</sup> Ba <sup>+</sup> < 2%
Modo de Cella de Colisão	
Isótopos medidos	<sup>29</sup> Si <sup>a</sup> , <sup>49</sup> Ti <sup>a</sup> , <sup>45</sup> Sc, <sup>51</sup> V, <sup>52,53</sup> Cr, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>63</sup> Cu, <sup>66</sup> Zn, <sup>88</sup> Sr, <sup>103</sup> Rh <sup>b</sup>
Potencial da Cella	-17 V
Potencial do Quadrupolo	-14 V
Fluxo de gás (7 % H <sub>2</sub> em He)	3,3 – 3,7 mL·min <sup>-1</sup>
Condições mínimas	<sup>115</sup> In (1 µg·L <sup>-1</sup> ) > 20.000 cps, <sup>238</sup> U (1 µg·L <sup>-1</sup> ) > 40.000 e <sup>78</sup> Ar <sub>2</sub> < 30 cps
Modo Normal	
Intervalo entre os modos	15 seg
Isótopos medidos	<sup>71</sup> Ga, <sup>89</sup> Y, <sup>90</sup> Zr, <sup>93</sup> Nb, <sup>111</sup> Cd, <sup>118,120</sup> Sn, <sup>121</sup> Sb, <sup>137</sup> Ba, <sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>141</sup> Pr, <sup>143</sup> Nd, <sup>147</sup> Sm, <sup>151</sup> Eu, <sup>157</sup> Gd, <sup>160</sup> Gd <sup>a</sup> , <sup>159</sup> Tb, <sup>163</sup> Dy, <sup>165</sup> Ho, <sup>166</sup> Er, <sup>169</sup> Tm, <sup>172,174</sup> Yb, <sup>175</sup> Lu, <sup>178</sup> Hf, <sup>181</sup> Ta, <sup>182</sup> W, <sup>185</sup> Re <sup>b</sup> , <sup>206,207,208</sup> Pb, <sup>232</sup> Th, <sup>238</sup> U
Potencial da cela	-1,6 V
Potencial do quadrupolo	0,2 V
Contagens mínimas	<sup>115</sup> In (1 µg·L <sup>-1</sup> ) > 40.000 cps, <sup>238</sup> U (1 µg·L <sup>-1</sup> ) > 80.000
Observações: <sup>a</sup> usado em correções matemáticas; <sup>b</sup> Padrão interno	

### 2.3.4.1 CORREÇÃO DOS INTERFERENTES POLIATÔMICOS

As medidas dos Ln médios e pesados (do Eu ao Lu) sofrem interferência poliatômica principalmente dos Ln leves e do bário. A formação de óxidos e hidróxidos destes elementos pode ser amenizada com a utilização da cela de colisão, mas ainda assim são necessárias correções matemáticas, como demonstrado por Cotta & Enzweiler 2010. Para isto, quatro soluções contendo os elementos Ba e Ce, Pr e Nd, Sm e Gd, e Eu, Tb, Dy e Ho, com concentrações finais de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , eram analisadas periodicamente, como sugerido por Navarro (2004). As contagens obtidas para a massa do elemento de interesse eram divididas por aquelas do elemento interferente, gerando um fator de correção que era inserido no método do instrumento. Este fator era automaticamente multiplicado às contagens do isótopo interferente e o valor resultante subtraído das contagens do isótopo de interesse. A Tabela 2.2 lista os principais interferentes poliatômicos dos lantanídeos.

Tabela 2.2: Isótopos medidos e os principais interferentes (adaptado de Navarro 2004 e Cotta 2010).

Isótopo	Principais interferentes
$^{151}\text{Eu}$	$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+ - ^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{157}\text{Gd}$	$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+ - ^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{159}\text{Tb}$	$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+ - ^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+ - ^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{163}\text{Dy}$	$^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}^+ - ^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+ - ^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{165}\text{Ho}$	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+ - ^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+ - ^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{166}\text{Er}$	$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}^+ - ^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^+ - ^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{169}\text{Tm}$	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+ - ^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{172}\text{Yb}$	$^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^+ - ^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{175}\text{Lu}$	$^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+ - ^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados finais dos métodos de digestão e as principais diferenças entre eles, a validação dos mesmos e a preparação do MCQ. Os resultados individuais dos testes iniciais realizados com os diferentes procedimentos de dissolução não serão apresentados, apenas discutidos comparativamente.

#### 3.1 MÉTODOS DE DISSOLUÇÃO

Inicialmente testou-se a digestão ácida, seguindo com a digestão sob pressão (bomba PTFE) e, para análise dos ETR, a sinterização. Os perfis normalizados dos Ln são usados para comparar e discutir os resultados entre si e com os de outros trabalhos. As Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 mostram a diferença entre os resultados obtidos nos três métodos de dissolução testados e valores publicados por outros autores para os Ln nos MR utilizados.

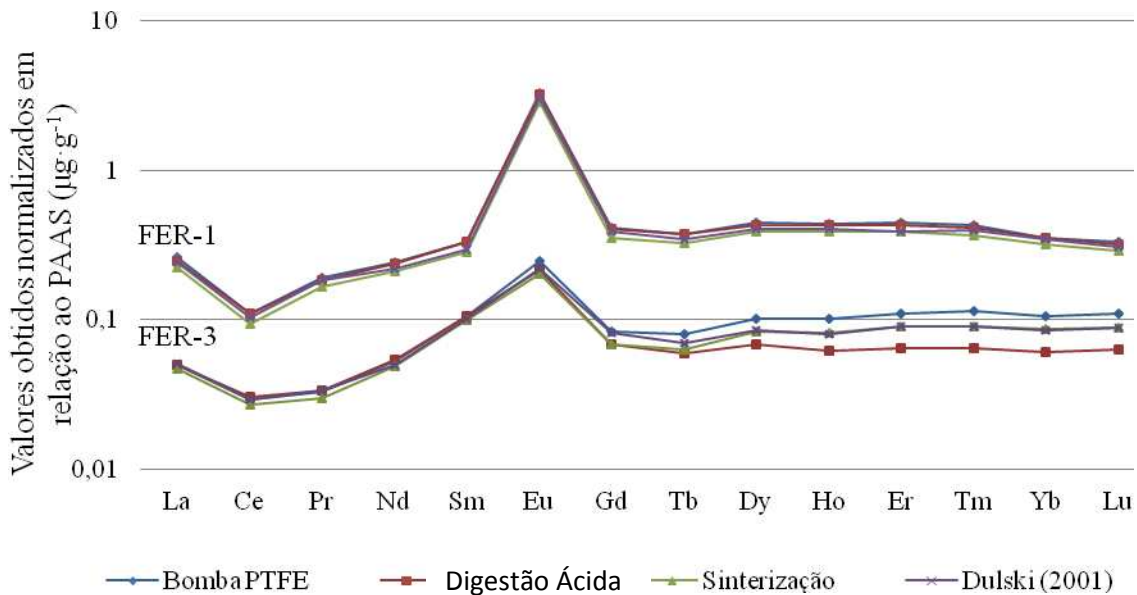


Figura 3.1: Resultados obtidos para os Ln nos materiais de referência FER-1 e FER-3, e publicados por Dulski (2001), normalizados em relação ao PAAS.

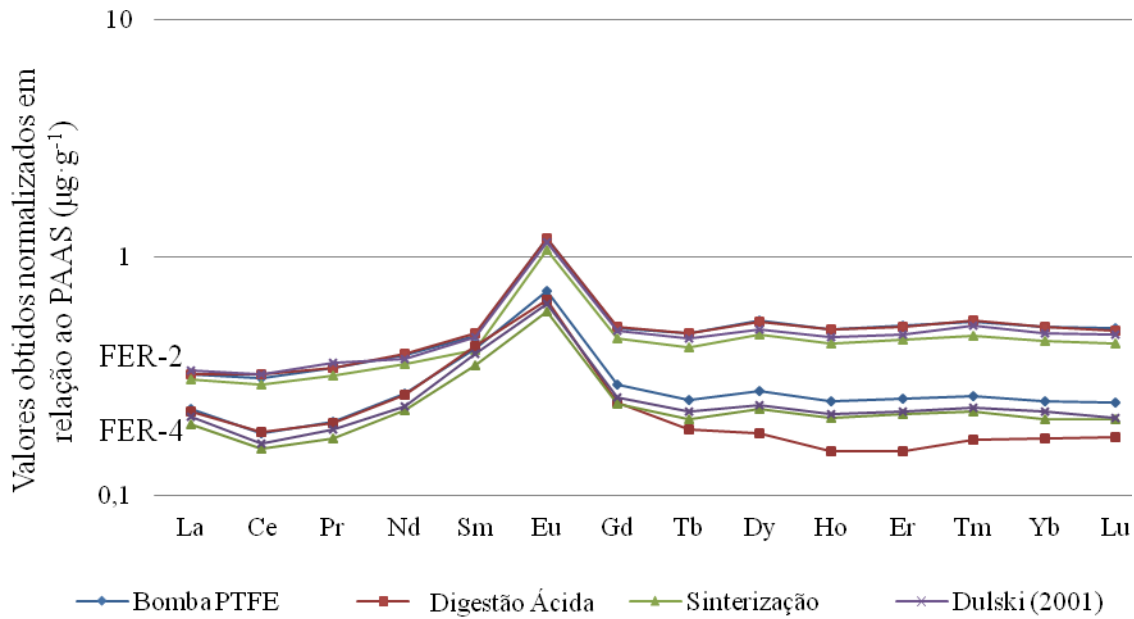


Figura 3.2: Resultados obtidos para os Ln nos materiais de referência FER-2 e FER-4, e publicados por Dulski (2001), normalizados em relação ao PAAS.

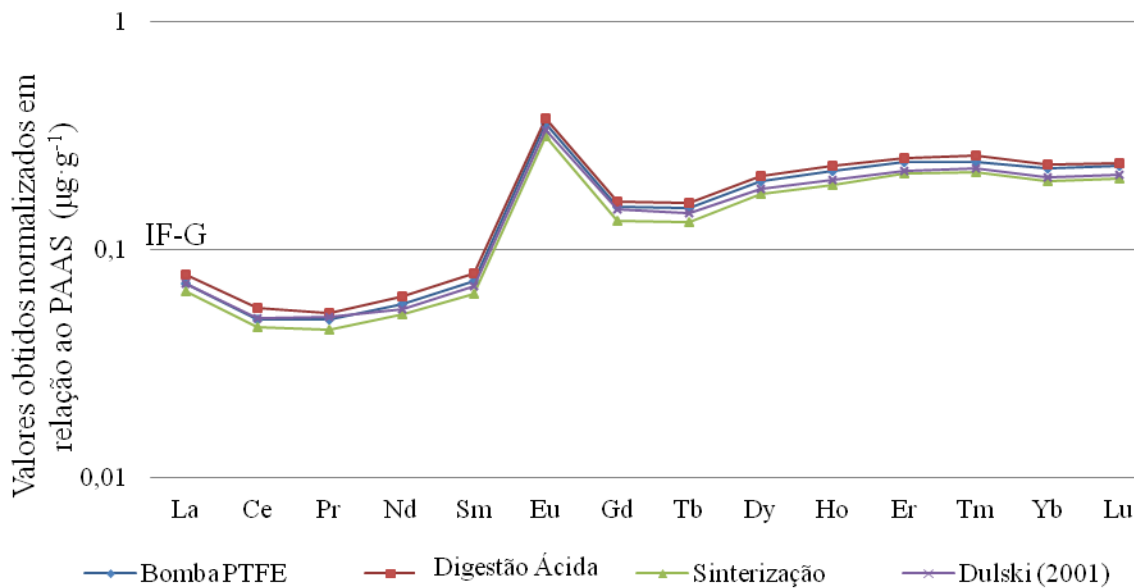


Figura 3.3: Resultados obtidos para os Ln no material de referência IF-G e publicados por Dulski (2001), normalizados em relação ao PAAS.

A digestão ácida foi a primeira a ser testada por ser mais simples e rápida que a feita em bomba PTFE, e por possibilitar a determinação de um número superior de elementos, em comparação com a sinterização. Aparentemente, o método descrito apresentou dissolução total das amostras, resultando em soluções límpidas. Os resultados obtidos são coerentes com os publicados na literatura, para a maior parte dos elementos determinados. Porém, os valores obtidos para os Ln pesados nos MR FER-3 e FER-4 foram, em média, 25% menores que os valores publicados. Essas diferenças foram atribuídas à dissolução incompleta das porções-teste dos MR.

A dissolução em bomba PTFE foi realizada utilizando as mesmas quantidades de ácidos que a digestão ácida, para que apenas a diferença entre o tempo, pressão e temperatura fossem considerados. Mesmo assim, algumas amostras não dissolveram completamente na primeira etapa do procedimento, e sim nas etapas posteriores, gerando dúvidas sobre a completa dissolução das fases minerais. Este problema foi resolvido com a adição de 2 mL de água logo após a pesagem das porções-teste. A adição de água provavelmente contribuiu para a estabilidade do ferro na solução, sendo que foram utilizados apenas ácidos concentrados nos testes anteriores.

Os valores obtidos para todos os Ln pelo método em bomba PTFE foram semelhantes aos publicados, mas quando houve a adição de água, e os resultados dos Ln pesados no MR FER-3 foram superiores aos publicados. Isto sugere que a dissolução com bomba PTFE pode ter sido mais efetiva que o método usado por Dulski (2001), onde a etapa de digestão sob pressão dura 16 horas, enquanto na bomba PTFE os frascos permanecem sob pressão por 5 dias.

A sinterização apresentou valores mais baixos que os métodos de dissolução ácida, e que os publicados por Dulski (2001), para a maior parte dos elementos. Todas as soluções que são normalmente descartadas após as centrifugações foram analisadas para investigar a presença dos elementos de interesse. Porém, os resultados obtidos estavam abaixo do limite de detecção do método. Estas perdas do método provavelmente estão associadas à insolubilidade de pequenas quantidades de óxidos de ferro neste procedimento.

## 3.2 VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS

Para a validação dos métodos propostos, foi utilizado o guia INMETRO DOQ-CGCRE-008, revisão 03, de fevereiro de 2010, que apresenta orientações gerais sobre validação de métodos analíticos. O guia foi utilizado como referência e as sugestões apresentadas foram seguidas sempre que possível. A validação foi realizada seguindo os itens: especificação dos mensurandos, da matriz e o princípio do método, identificação das fontes de incerteza e estudo das características de desempenho, como precisão, tendência e limites de detecção e quantificação.

### 3.2.1 ESPECIFICAÇÃO DOS MENSURANDOS

Os métodos de digestão ácida são propostos para a determinação da fração em massa de 38 elementos (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Bi, Th e U) em matriz de formação ferrífera por ICP-MS. A sinterização foi utilizada apenas para a determinação dos elementos terras raras. Os métodos tem como uso pretendido a determinação dos mensurandos para a utilização dos resultados em estudos geoquímicos de formações ferríferas.

### 3.2.2 IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZAS

O diagrama da Figura 3.4 apresenta as principais fontes de incertezas dos métodos propostos, seguindo da amostra até os valores de fração em massa dos mensurandos. Estas incertezas não foram calculadas mas inferidas com base em trabalhos publicados (e.g. Meisel & Moser 2004, Cotta 2012). As incertezas associadas à análise foram minimizadas otimizando as condições instrumentais e utilizando câmara de colisão, correções matemáticas, padrões internos e isótopos apropriados.

A preparação adequada das amostras, moagem e homogeneização, foi a forma utilizada para minimizar as incertezas geradas por diferentes tamanhos de grãos e heterogeneidade do material. Os MR apresentam homogeneidade e tamanhos de partícula considerados satisfatórios para o uso pretendido, mas a homogeneização dos potes é necessária antes da retirada das porções-teste.

Para minimizar as fontes de incerteza devidas à representatividade das porções-teste, cada frasco contendo as amostras e os MR foram homogeneizados, e as alíquotas foram retiradas com espátulas de polietileno. Este procedimento impediu o contato de materiais metálicos com os pós das amostras, evitando a segregação magnética e a contaminação metálica.

Para os métodos apresentados, a dissolução da amostra é a principal fonte de incertezas. A matriz apresenta características singulares, como alto teor de ferro e baixos teores de outros elementos maiores e traços, sendo necessário otimizar as variáveis possíveis para que não houvessem resíduos na dissolução. Estas variáveis são: proporção/tipos de ácidos, tempo, temperatura e pressão, sendo a última modificada através do uso das jaquetas de aço na digestão em bomba de PTFE. As capelas e bancadas eram mantidas limpas e utilizou-se reagentes de alta pureza/ácidos purificados para que os níveis de contaminação fossem os menores possíveis.

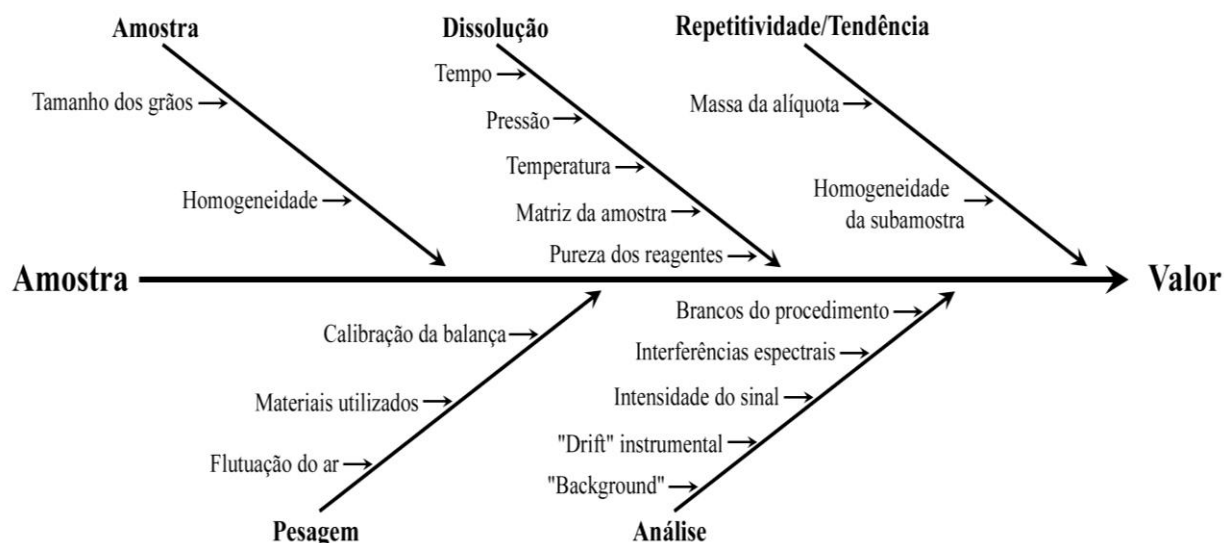


Figura 3.4: Diagrama das principais fontes de incertezas (adaptado de Meisel & Moser 2004).

### 3.2.3 CARACTERÍSTICAS DE DESEMPENHO

A precisão intermediária dos métodos foi avaliada através do coeficiente de variação (CV) da média das dissoluções, como é apresentado na Tabela 3.1. Os três métodos apresentaram alto grau de concordância entre as duplicatas nos MR. Os valores de CV são considerados aceitáveis, pois para a maior parte dos mensurandos eles são bem menores que os calculados pela expressão de Horwitz  $\sigma = 0,02c^{0,8495}$ , onde  $\sigma$  é o desvio-padrão e  $c$  é a fração em massa ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) (Horwitz & Albert 1995). A expressão de Horwitz é uma relação empírica entre a precisão, sob condições de reprodutibilidade e a quantidade do constituinte na amostra. Os MR FER-3 e FER-4 possuem valores relativamente elevados de CV em todos os procedimentos testados. Estes valores podem ser provenientes da mineralogia dos materiais, uma vez que o mesmo acontece com os resultados obtidos em Dulski (2001).

Apesar de ter apresentado os menores valores de CV, a dissolução ácida resultou em frações em massa médias dos Ln menores do que as obtidas por bomba de PTFE, indicando dissolução incompleta das amostras. Os valores obtidos pelo procedimento da sinterização são menores que os dos outros métodos, com exceção dos Ln pesados nos MR FER-3 e FER-4, sugerindo perdas durante o procedimento. A diferença positiva entre os valores de Ln pesados obtidos na sinterização e na dissolução ácida evidencia a digestão incompleta dos MR FER-3 e FER-4 neste último procedimento.

O MR IF-G é o único dentre os materiais utilizados que possui valores dos lantanídeos, entre outros traços, indicados no certificado com respectivos desvios-padrão e incertezas. Porém, para muitos elementos, os valores indicados foram calculados a partir de um número de dados pequeno (p.ex., 4 ou 5), e insuficientes em relação ao recomendado pelo Guia ISO 35 para estabelecer valores certificados a partir de comparações interlaboratoriais. O MR IF-G também possui o maior número de dados publicados mas somente Dulski (2001) analisou os cinco MR utilizados neste trabalho. Os valores dos Ln obtidos no MR IF-G foram comparados com os dados de vários autores incluídos na base GeoREM e são apresentados na Figura 3.5. Os perfis não apresentam diferenças significativas entre si.



A ausência de valores certificados dos MR impede a avaliação correta da veracidade dos resultados, bem como o cálculo das incertezas associadas aos valores obtidos e, portanto, dos métodos empregados, conforme usado por Cotta e Enzweiler (2012) e proposto por Nordtest (2004).

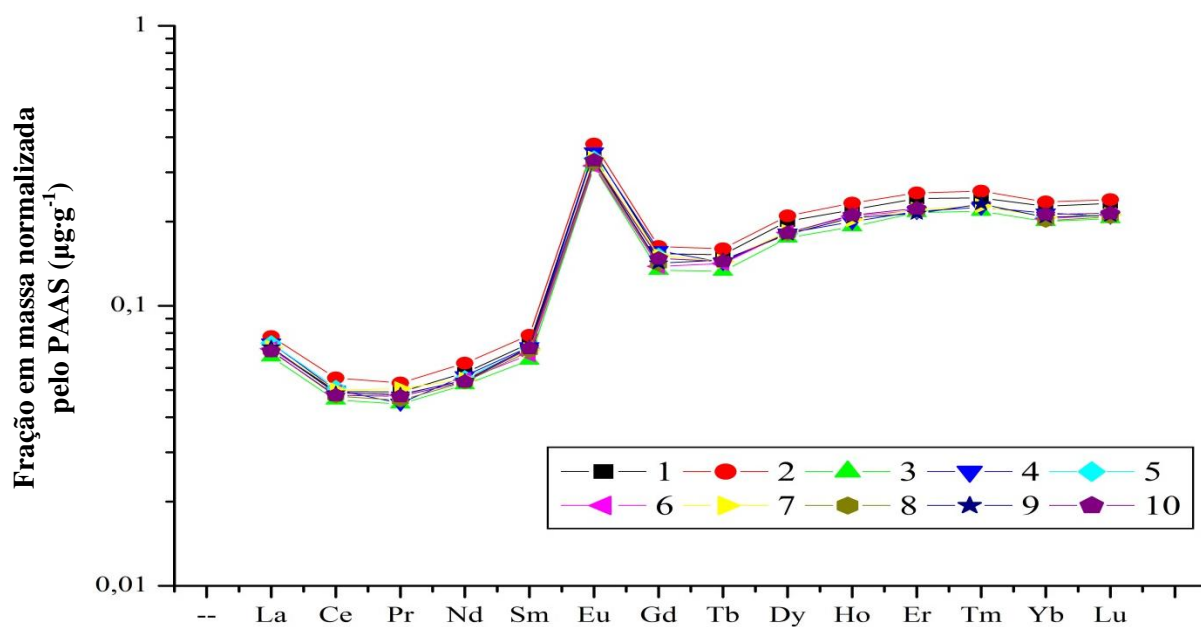


Figura 3.5: Comparação dos valores de Ln no MR IF-G. (1) Bomba PTFE, (2) Digestão ácida, (3) Sinterização, (4) Certificado, (5) Govindaraju 1995 [ID-TIMS], (6) Barrat 2000 [ICP-MS], (7) Dulski 2001 [ICP-MS], (8) Baker 2002 [MC-ICP-MS], (9) Bolhar 2004 [ICP-MS], (10) Kamber 2004 [ICP-MS].

Tabela 3.1: Valores médios obtidos e coeficientes de variação (CV) no MR FER-1 e valores usados como referência (VR). Valores expressos em fração em massa ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

FER-1	VM (PTFE) (n=7)	CV (%)	VM (DA) (n=4)	CV (%)	VM (Sint) (n=3)	CV (%)	VR* (n=4)	CV (%)
Sc	0,73	7,7	0,66	3,5	0,8	25,7		
V	96	1,7	72	3,9				
Cr	<LDM	-	<LDM	-				
Co	12	1,7	12	1,9				
Ni	11	5,3	9,1	1,5				
Cu	94	2,9	87	3,6				
Zn	3714	0,9	3193	5,8				
Ga	1,8	3,0	1,9	6,5				
Sr	100	1,6	98	2,3			99	2,4
Y	17	1,5	19	0,7	16	1,7	18,3	1,0
Zr	5,4	3,4	5,2	11,8			5,0	2,2
Nb	0,6	11,1	0,58	5,0				
Cd	5,2	2,7	5,1	2,7				
In	4,2	1,8						
Sn	15	5,1	13	1,3				
Sb	4,6	1,8	4,9	6,6				
Ba	1083	1,3	1104	4,3			1063	2,0
La	9,2	1,6	9,4	3,8	8,5	4,3	9,2	4,9
Ce	8,2	1,4	8,7	1,5	7,5	3,8	8,3	3,3
Pr	1,5	1,4	1,6	2,5	1,5	2,7	1,64	2,3
Nd	7,2	1,8	7,6	0,8	6,7	3,7	7,0	2,6
Sm	1,7	5,0	1,8	2,3	1,6	3,5	1,66	4,8
Eu	3,3	1,4	3,5	0,6	3,1	2,0	3,33	1,6
Gd	1,8	2,6	1,9	0,6	1,7	2,0	1,81	1,2
Tb	0,27	2,3	0,29	0,9	0,25	3,2	0,267	1,4
Dy	1,8	1,6	1,9	0,7	1,7	1,3	1,77	1,5
Ho	0,41	1,4	0,43	2,4	0,39	3,1	0,401	1,1
Er	1,2	2,2	1,3	1,1	1,1	2,6	1,18	1,5
Tm	0,15	1,8	0,17	0,5	0,15	0,7	0,157	4,0
Yb	0,93	2,0	0,98	0,9	0,89	2,3	0,96	4,3
Lu	0,13	2,9	0,14	2,8	0,13	2,0	0,132	1,4
Hf	0,12	8,1	0,12	9,3			0,11	14,8
Ta	0,02	9,8	<LQ	-				
W	1,0	3,8	1,0	2,3				
Pb	4311	1,1	5349	6,1			4761	0,9
Bi	3,9	1,0	4,1	3,9				
Th	0,38	8,7	0,39	1,2			0,38	6,4

Valores médios para dissolução em bomba PTFE (VM PTFE), digestão ácida (VM DA), sinterização (VM Sint) e seus respectivos coeficientes de variação (CV); \*VR = Valores de Dulski (2001). <LDM = Valores menores que o limite de determinação do método.

Tabela 3.2: Valores médios obtidos e coeficientes de variação (CV) no MR FER-2 e valores usados como referência (VR). Valores expressos em fração em massa ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

FER-2	VM (PTFE) (n=7)	CV (%)	VM (DA) (n=4)	CV (%)	VM (Sint) (n=3)	CV (%)	VR* (n=4)	CV (%)
Sc	5,7	4,8	5,6	1,7	4,93	6,2		
V	39	7,9	30	3,4				
Cr	47	4,3	44	2,8				
Co	7,3	3,7	7,5	2,1				
Ni	24	4,1	23	3,4				
Cu	43	5,6	39	3,4				
Zn	36	9,0	37	3,2				
Ga	6,6	2,7	7,0	3,3				
Sr	65	2,4	68	1,5			63	3,1
Y	12	2,6	14	3,6	11,3	4,8	13,3	1,8
Zr	39	8,5	37	4,7			41	7,7
Nb	2,9	22,8	2,5	11,8				
Cd	0,05	27,3	0,11	15,3				
Sn	0,68	4,4	0,67	23,9				
Sb	0,67	5,7	0,76	19,2				
Ba	221	1,8	237	0,7			226	3,9
La	12	3,7	12	5,4	12	3,5	12,8	3,7
Ce	25	3,7	26	5,6	23	2,6	26	4,1
Pr	3,0	4,2	3,1	5,0	2,8	2,7	3,2	4,1
Nd	12	3,9	13	4,2	11	2,8	12,0	4,9
Sm	2,6	3,8	2,7	4,3	2,3	2,4	2,6	4,0
Eu	1,3	3,8	1,3	4,1	1,2	2,8	1,28	1,5
Gd	2,3	4,4	2,4	2,2	2,1	2,8	2,33	2,9
Tb	0,36	3,0	0,37	2,7	0,32	0,9	0,354	1,3
Dy	2,3	5,8	2,4	1,8	2,1	1,3	2,20	1,3
Ho	0,49	3,6	0,50	2,2	0,44	1,3	0,463	0,8
Er	1,5	4,4	1,5	2,2	1,3	0,5	1,38	1,3
Tm	0,21	7,1	0,22	1,2	0,19	1,9	0,207	3,9
Yb	1,4	5,4	1,4	1,2	1,3	1,9	1,35	2,5
Lu	0,21	6,2	0,21	2,3	0,19	2,4	0,203	2,8
Hf	1,1	10,1	1,1	6,5			1,10	6,7
Ta	0,18	7,2	0,18	1,1				
W	1,3	21,3	0,9	13,3				
Pb	8,3	8,8	9,5	9,5			9	12,6
Bi	0,19	7,4	0,2	20,2				
Th	2,7	7,9	2,8	6,1			2,6	1,6
U	1,0	8,8	1,1	11,1			1,0	15,5

Valores médios para dissolução em bomba PTFE (VM PTFE), digestão ácida (VM DA), sinterização (VM Sint) e seus respectivos coeficientes de variação (CV); \*VR = Valores de Dulski (2001). <LDM = Valores menores que o limite de determinação do método.

Tabela 3.3: Valores médios obtidos e coeficientes de variação (CV) no MR FER-3 e valores usados como referência (VR). Valores expressos em fração em massa ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

FER-3	VM (PTFE) (n=7)	CV (%)	VM (DA) (n=4)	CV (%)	VM (Sint) (n=3)	CV (%)	VR* (n=4)	CV (%)
Sc	<b>0,45</b>	14,1	<b>0,44</b>	7,8	<b>0,59</b>	28,1		
V	<b>8,0</b>	11,7	<b>6,0</b>	1,7				
Cr	<LDM	-	<LDM	-				
Co	<b>1,8</b>	5,9	<b>1,9</b>	3,6				
Ni	<b>13</b>	9,7	<b>11</b>	4,9				
Cu	<b>2,6</b>	8,5	<b>2,7</b>	5,9				
Zn	<b>27</b>	7,3	<b>32</b>	3,4				
Ga	<b>0,4</b>	7,6	<b>0,4</b>	11,8				
Sr	<b>36</b>	3,3	<b>38</b>	3,1			<b>33,6</b>	2,2
Y	<b>3,6</b>	6,9	<b>2,6</b>	3,4	<b>3,0</b>	5,4	<b>3,5</b>	3,0
Zr	<b>1,2</b>	8,7	<b>1,4</b>	12,9			<b>1,11</b>	4,1
Nb	<b>0,3</b>	32,2	<b>0,5</b>	58,7				
Cd	<b>0,1</b>	17,9	<b>0,1</b>	22,0				
Sn	<b>0,3</b>	7,0	<b>0,2</b>	36,1				
Sb	<b>0,91</b>	8,4	<b>0,92</b>	6,5				
Ba	<b>7,5</b>	7,6	<b>8,2</b>	4,2			<b>7,8</b>	4,1
La	<b>1,8</b>	6,4	<b>1,9</b>	5,5	<b>1,8</b>	4,8	<b>1,94</b>	3,8
Ce	<b>2,3</b>	6,7	<b>2,5</b>	9,0	<b>2,2</b>	3,6	<b>2,32</b>	3,9
Pr	<b>0,28</b>	6,4	<b>0,30</b>	7,8	<b>0,26</b>	3,6	<b>0,296</b>	2,6
Nd	<b>1,6</b>	7,6	<b>1,7</b>	5,4	<b>1,6</b>	5,8	<b>1,58</b>	4,9
Sm	<b>0,59</b>	10,0	<b>0,59</b>	6,7	<b>0,6</b>	12,2	<b>0,57</b>	6,3
Eu	<b>0,26</b>	9,1	<b>0,24</b>	2,6	<b>0,22</b>	4,1	<b>0,242</b>	3,2
Gd	<b>0,37</b>	6,5	<b>0,32</b>	2,0	<b>0,32</b>	3,0	<b>0,38</b>	12,2
Tb	<b>0,059</b>	8,0	<b>0,046</b>	1,1	<b>0,049</b>	3,1	<b>0,054</b>	4,4
Dy	<b>0,42</b>	9,5	<b>0,30</b>	2,9	<b>0,36</b>	6,7	<b>0,37</b>	3,2
Ho	<b>0,10</b>	7,7	<b>0,062</b>	2,0	<b>0,082</b>	3,1	<b>0,080</b>	7,0
Er	<b>0,31</b>	8,7	<b>0,19</b>	1,2	<b>0,26</b>	1,4	<b>0,26</b>	4,4
Tm	<b>0,043</b>	10,3	<b>0,026</b>	3,7	<b>0,036</b>	4,2	<b>0,036</b>	8,1
Yb	<b>0,28</b>	8,8	<b>0,17</b>	5,1	<b>0,24</b>	2,6	<b>0,24</b>	5,6
Lu	<b>0,045</b>	8,6	<b>0,03</b>	3,5	<b>0,038</b>	5,5	<b>0,038</b>	5,0
Hf	<b>0,02</b>	9,9	<b>0,03</b>	29,0			<b>0,02</b>	0,0
Ta	<b>0,01</b>	31,6	<LQ	-				
W	<b>1,9</b>	5,2	<b>2,4</b>	42,7				
Pb	<b>7,4</b>	25,0	<b>6,8</b>	6,1			<b>6,3</b>	2,8
Bi	<LDM	-	<LDM	-				
Th	<LDM	-	<LDM	-			<b>0,06</b>	57,3
U	<b>0,3</b>	24,0	<b>0,8</b>	121,7			<b>0,4</b>	71,4

Valores médios para dissolução em bomba PTFE (VM PTFE), digestão ácida (VM DA), sinterização (VM Sint) e seus respectivos coeficientes de variação (CV);\*VR = Valores de Dulski (2001). <LDM = Valores menores que o limite de determinação do método.

Tabela 3.4: Valores médios obtidos e coeficientes de variação (CV) no MR FER-4 e valores usados como referência (VR). Valores expressos em fração em massa ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

FER-4	VM (PTFE) (n=7)	CV (%)	VM (DA) (n=4)	CV (%)	VM (Sint) (n=3)	CV (%)	VR* (n=4)	CV (%)
Sc	1,3	7,3	1,3	6,8	1,3	12,2		
V	12	11,4	<LQ	-				
Cr	8,8	7,2	7,8	8,7				
Co	2,2	7,7	2,4	3,6				
Ni	5,9	8,2	5,7	3,8				
Cu	9,6	12,6	8,6	11,6				
Zn	20	10,7	24	12,1				
Ga	2,4	5,5	2,6	4,2				
Sr	70	5,1	75	3,3			66	2,0
Y	7,8	7,8	5,6	8,4	7,1	7,6	7,9	7,3
Zr	19	7,7	21	2,7			19,3	1,2
Nb	1,7	20,6	1,8	23,5				
Cd	0,04	24,4	0,06	24,7				
Sn	0,65	5,0	0,56	10,5				
Sb	1,4	8,3	1,5	6,2				
Ba	38	2,7	42	3,2			39	13,1
La	8,4	6,9	8,6	2,7	7,6	2,1	8,1	5,3
Ce	14	7,8	15	4,3	13	3,2	13,3	3,5
Pr	1,7	8,5	1,8	2,3	1,5	2,6	1,69	4,8
Nd	8,2	8,1	8,5	4,2	7,3	3,0	7,6	8,3
Sm	2,3	7,2	2,4	5,4	2,0	4,4	2,2	11,5
Eu	0,76	8,0	0,73	2,1	0,66	1,8	0,70	3,1
Gd	1,3	8,1	1,2	2,3	1,1	2,4	1,22	1,6
Tb	0,19	7,6	0,15	3,7	0,16	2,2	0,173	3,8
Dy	1,1	9,0	0,80	2,8	1,0	4,4	1,05	7,6
Ho	0,24	7,6	0,15	2,3	0,21	2,7	0,22	6,7
Er	0,71	7,2	0,45	4,3	0,63	3,1	0,65	6,4
Tm	0,10	8,6	0,068	4,8	0,090	4,5	0,093	6,7
Yb	0,66	9,2	0,46	1,8	0,58	1,6	0,63	7,8
Lu	0,10	7,5	0,076	2,5	0,090	2,6	0,091	4,4
Hf	0,56	7,9	0,61	3,2			0,52	3,9
Ta	0,092	9,4	0,099	1,0				
W	1,8	8,6	1,8	6,0				
Pb	7,3	15,2	7,8	7,1			7,3	7,1
Bi	<LDM	-	<LDM	-				
Th	0,90	10,0	0,95	3,0			0,87	5,5
U	0,6	39,4	0,6	21,3			0,8	45,7

Valores médios para dissolução em bomba PTFE (VM PTFE), digestão ácida (VM DA), sinterização (VM Sint) e seus respectivos coeficientes de variação (CV); \*VR = Valores de Dulski (2001). <LDM = Valores menores que o limite de determinação do método.

Tabela 3.5: Valores médios obtidos e coeficientes de variação (CV) no MR IF-G e valores usados como referência (VR). Valores expressos em fração em massa ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

IF-G	VM (PTFE) (n=7)	CV (%)	VM (DA) (n=4)	CV (%)	VM (Sint) (n=3)	CV (%)	VR* (n=10)	CV (%)
Sc	0,3	11,9	0,3	12,8	0,4	49,4		
V	<LDM	-	<LDM	-				
Cr	<LDM	-	<LDM	-				
Co	30	5,4	32	4,2				
Ni	24	4,9	26	6,2				
Cu	9	8,9	9,8	8,0				
Zn	22	8,0	27	9,3				
Ga	0,61	1,9	0,7	13,5				
Sr	3,9	3,5	4,3	3,4			4	29,7
Y	9,3	8,8	11	4,1	7,9	3,1	9,1	4,6
Zr	1,1	8,0	1,1	29,7			1,0	10,3
Nb	0,1	6,5	0,1	8,6				
Cd	0,03	17,1	0,04	35,8				
Sn	0,1	9,7	0,03	19,2				
Sb	0,6	8,4	0,62	4,2				
Ba	<LDM	-	<LDM	-			3	51,4
La	2,6	5,8	3,0	3,9	2,5	3,0	2,7	8,2
Ce	3,8	5,6	4,4	2,9	3,7	2,5	4,0	7,2
Pr	0,42	5,5	0,47	2,4	0,40	2,2	0,45	5,9
Nd	1,8	5,6	2,0	3,6	1,7	2,5	1,75	5,4
Sm	0,40	3,3	0,44	2,6	0,36	4,7	0,39	5,0
Eu	0,38	4,5	0,42	2,6	0,34	2,2	0,37	3,1
Gd	0,71	3,2	0,77	1,5	0,63	2,2	0,71	3,2
Tb	0,12	2,4	0,12	1,5	0,10	2,0	0,111	5,5
Dy	0,85	4,7	0,92	1,5	0,77	0,9	0,81	3,0
Ho	0,22	3,5	0,23	0,2	0,19	2,4	0,203	3,9
Er	0,68	4,0	0,73	1,6	0,62	0,8	0,64	3,6
Tm	0,094	5,7	0,10	3,3	0,087	1,1	0,091	4,1
Yb	0,61	4,6	0,66	1,9	0,56	0,5	0,58	4,0
Lu	0,10	4,0	0,10	1,4	0,088	3,0	0,091	1,8
Hf	0,03	8,5	0,03	47,4			0,023	12,3
Ta	0,17	8,7	0,19	0,6				
W	243	3,7	258	7,1				
Pb	2,5	4,7	2,7	6,2			2,5	6,1
Bi	<LDM	-	<LDM	-				
Th	<LDM	-	<LDM	-			0,05	58,2
U	0,022	5,9	0,023	6,6			0,021	8,6

Valores médios para dissolução em bomba PTFE (VM PTFE), digestão ácida (VM DA), sinterização (VM Sint) e seus respectivos coeficientes de variação (CV); \*VR = Valores de Dulski (2001). <LDM = Valores menores que o limite de determinação do método.

Os valores de limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos métodos de digestão ácida foram calculados a partir dos brancos de procedimento. Em cada rodada de análise foram preparados 2 brancos, resultando em valores de fração em massa de 10 soluções analisadas em dias distintos. O LD foi obtido através da média mais 3 desvios-padrão destes resultados, e o LQ como a soma da média a 10 desvios-padrão.

Os brancos de procedimento da digestão ácida e da bomba PTFE apresentaram valores similares, por utilizarem os mesmos reagentes e ficarem expostos às mesmas condições ambientais. Sendo assim, utilizou-se os brancos da bomba PTFE como referência dos dois métodos de digestão ácida para a discussão a seguir, porque se baseia em maior número de dados.

O limite de determinação do método (LDM) foi obtido pela medição repetida (10 vezes) de um branco de procedimento dopado com uma solução sintética contendo concentração final dos analitos de 3 a 5 vezes o LD obtido. As médias obtidas na solução dopada são próximas dos valores teóricos esperados e apresentam coeficientes de variação baixos. Isto indica que os valores de LDM obtidos representam, com 99% de confiança, a fração em massa mínima dos analitos que pode ser reportada sendo maior do que zero. A Tabela 3.6 mostra os valores de limites de detecção, quantificação e determinação do método dos mensurandos para os métodos de digestão ácida. Observa-se nos dados da Tabela 3.6 que os limites de determinação do método medidos para as digestões ácidas são equivalentes ou um pouco maiores que os limites de quantificação.

Tabela 3.6: Valores dos limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e de determinação dos métodos (LDM). A concentração teórica se refere à solução preparada e a medida à média das 10 análises da solução, seguida do respectivo coeficiente de variação (CV). Valores de fração em massa em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Elemento	LD	LQ	LDM		
			Teórico	Medido	CV (%) (n=10)
Sc	0,019	0,044	0,059	0,056	17,1
V	2,8	6,7	8,2	7,9	1,5
Cr	2,2	6,0	6,5	6,4	1,2
Co	0,015	0,038	0,044	0,047	10,5
Ni	0,23	0,53	0,68	0,67	5,2
Cu	0,17	0,37	0,50	0,51	4,1
Zn	1,2	3,0	3,5	4,4	4,1
Ga	0,08	0,20	0,24	0,24	3,6
Sr	0,15	0,36	0,50	0,53	3,2
Y	0,4	0,9	1,1	1,1	2,1
Zr	0,15	0,36	0,45	0,44	3,6
Nb	0,014	0,037	0,042	0,043	9,9
Cd	0,0021	0,0053	0,0059	0,008	21,9
In	0,009	0,019	0,029	0,031	3,5
Sn	0,028	0,058	0,089	0,092	4,3
Sb	0,020	0,049	0,059	0,057	4,0
Ba	2,2	6,5	6,4	6,5	2,4
La	0,13	0,31	0,38	0,40	1,7
Ce	0,095	0,21	0,28	0,29	1,5
Pr	0,024	0,056	0,071	0,072	3,4
Nd	0,065	0,15	0,19	0,20	2,6
Sm	0,015	0,036	0,044	0,044	9,1
Eu	0,015	0,037	0,044	0,045	2,7
Gd	0,020	0,051	0,059	0,061	3,2
Tb	0,0083	0,021	0,024	0,024	2,0
Dy	0,011	0,027	0,029	0,028	4,7
Ho	0,007	0,017	0,021	0,021	2,4
Er	0,0048	0,012	0,015	0,015	7,9
Tm	0,0022	0,0058	0,0059	0,0060	5,3
Yb	0,004432	0,012	0,012	0,012	4,4
Lu	0,0021	0,0060	0,0059	0,0060	3,6
Hf	0,0064	0,016	0,017	0,017	7,6
Ta	0,0010	0,0010	0,0029	0,0030	18,5
W	0,058	0,15	0,18	0,18	6,8
Pb	0,10	0,22	0,30	0,30	1,3
Bi	0,030	0,078	0,089	0,089	2,9
Th	0,030	0,066	0,088	0,088	2,6
U	0,0022	0,0058	0,0059	0,0060	5,4



Os valores de LD e LQ dos Ln para a sinterização foram calculados da mesma forma que os limites das digestões ácidas, com exceção do número de soluções usadas, que na sinterização foi igual a 3. Os resultados são mostrados na Figura 3.6. Os LQ do procedimento de sinterização são maiores que os de digestão ácida, principalmente por causa da pureza do  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , mas ainda são apropriados para a determinação dos elementos de interesse.

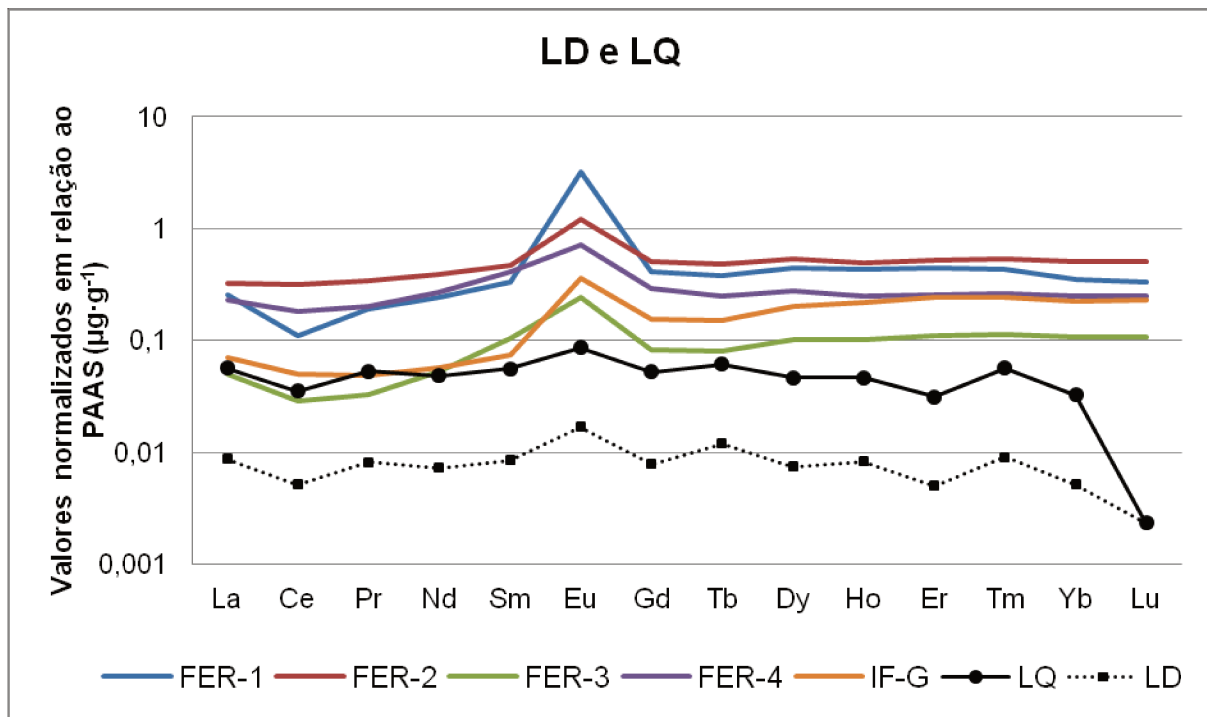


Figura 3.6: Valores médios de fração em massa dos Ln nos MR FER-1, FER-2, FER-3, FER-4 e IF-G e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos na sinterização, normalizados em relação ao PAAS.

### 3.3 PREPARAÇÃO DO MATERIAL CONTROLE DE QUALIDADE (MCQ)

A amostra de itabirito friável, IF, da região de Itabira (MG), foi escolhida para a preparação do MCQ, especialmente por possuir fração em massa de  $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{Total}}$  (68%) mais próxima de amostras de rotina. As amostras BRU e HFr apresentaram teores de 79% e 99%, respectivamente. A amostra IF apresenta mineralogia simples, sendo composta essencialmente por hematita e quartzo. Diversos procedimentos foram realizados para a determinação dos minerais acessórios, como separação magnética e dissolução parcial dos óxidos e silicatos. As frações obtidas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório de Espectroscopia e Microscopia da UNICAMP, mas nenhuma fase mineral pode ser identificada.

#### 3.3.1 TESTE DE HOMOGENEIDADE

Entre os 64 potes produzidos, 20 unidades foram escolhidas aleatoriamente para o teste de homogeneidade. As frações em massa dos elementos-traço foram determinadas em 10 potes analisados em duplicata por ICP-MS, seguindo o método de digestão “bomba PTFE” descrito anteriormente, e utilizando o MR FER-1 e o MRC BRP-1 para controle de qualidade da análise. Os outros 10 potes foram enviados para o Laboratório de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto (LGqA/UFOP) para a determinação dos elementos Si, Ti, Al, Mn e Mg por ICP-OES, e FeO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  via titulometria com  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . O MR FER-1 foi também enviado para controle de qualidade das análises.

Os resultados foram obtidos em condições de repetitividade, ou seja, as análises foram realizadas pelo mesmo operador, no mesmo laboratório, utilizando o mesmo método e o mesmo equipamento em um curto espaço de tempo. Estas condições são essenciais para que a variabilidade encontrada nos resultados seja principalmente da homogeneidade do material e não de precisão do método.

A avaliação da homogeneidade do MCQ foi realizada utilizando análise de variância (ANOVA) de fator simples para identificar se as diferenças de fração em massa dos mensurandos entre os potes é considerada aceitável. Este teste utiliza o fator  $F$  que relaciona a variância entre grupos e a variância dentro dos grupos. No caso do teste de homogeneidade, se o valor de  $F$  calculado para um conjunto de dados for menor que o valor de  $F$  tabelado ( $F$  crítico), considera-se que não há diferença significativa entre estes dados, ou seja, o material apresenta homogeneidade suficiente para o uso.

Para que o teste fosse confiável, inicialmente os resultados passaram por uma avaliação para a determinação de *outliers*, observados como um grande desvio entre duplicatas de um mesmo pote. Inicialmente foi realizada uma inspeção visual para a identificação de possíveis *outliers*. Esta avaliação foi feita analisando a dispersão dos valores das 10 duplicatas em um gráfico e verificando a existência de algum valor anômalo, como na Figura 3.7. Como apenas os elementos Ba e Th apresentaram um *outlier* cada, os 2 resultados de cada duplicata foram excluídos do conjunto de dados. Esta avaliação prévia é necessária para que a variância analítica não seja superestimada, o que poderia encobrir uma possível heterogeneidade do material.

Após a identificação e exclusão de *outliers*, realizou-se o teste ANOVA. Os valores obtidos de  $F$  devem ser menores que o valor de  $F$  crítico, para que a diferença entre os resultados não fosse considerada significativa. Todos os elementos determinados apresentaram valores de  $F$  menores que o  $F$  crítico, como exemplificado na Figura 3.8.

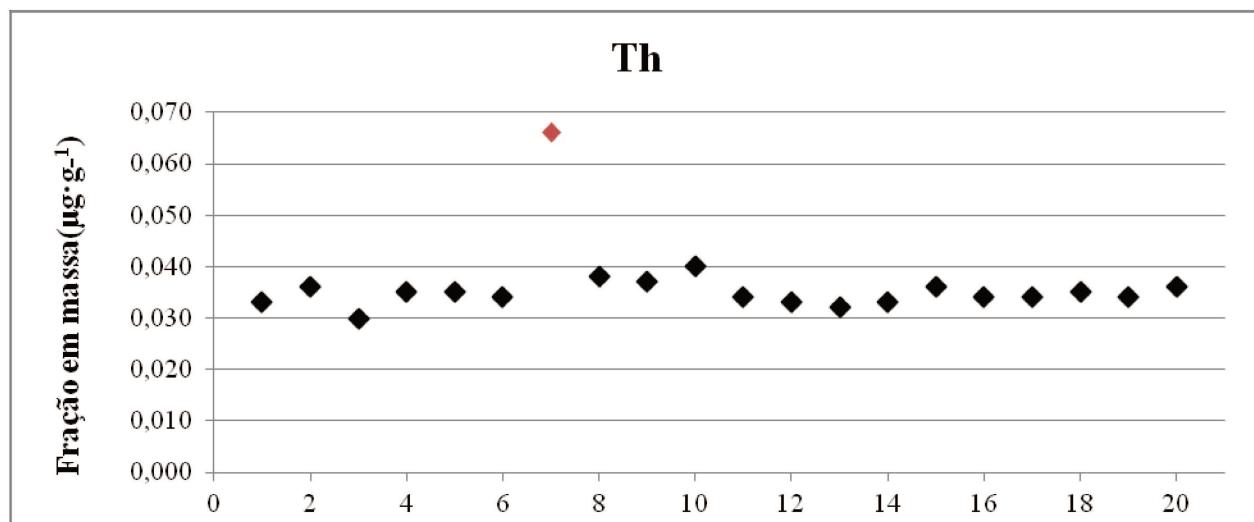


Figura 3.7: Fração em massa de Th nas duplicatas dos 10 potes analisados. O valor em vermelho foi considerado como *outlier*.

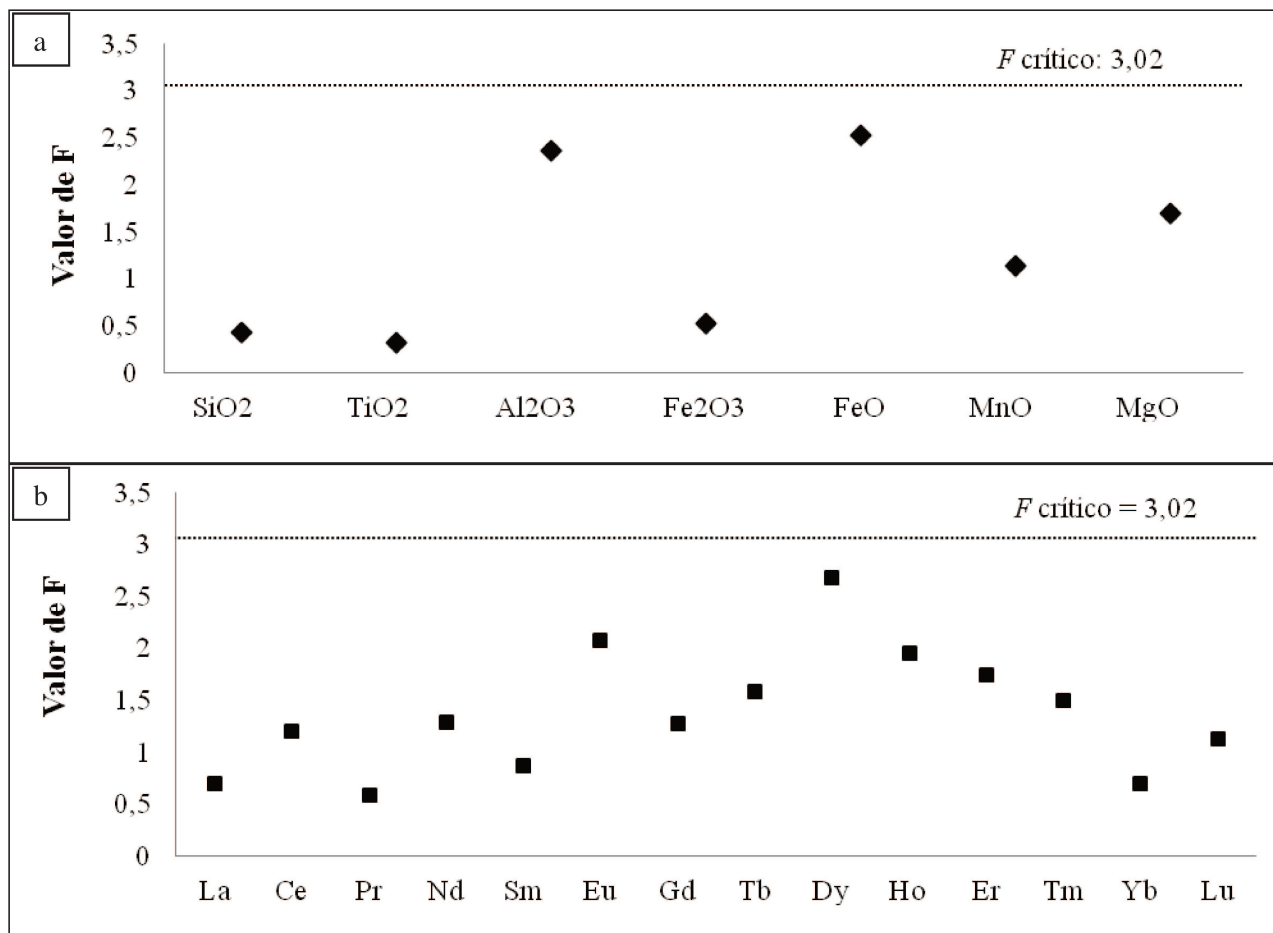


Figura 3.8: Valores de  $F$  para os elementos maiores, menores (a) e lantanídeos (b).

### 3.3.2 CONTROLE DE QUALIDADE

Para o controle de qualidade das análises dos elementos maiores e menores do MCQ, o MR FER-1 foi analisado no mesmo lote que as alíquotas do MCQ e os resultados obtidos foram considerados satisfatórios. A Figura 3.9 mostra a razão entre a média dos valores medidos (VM) e os valores de referência (VR) obtidos do certificado do material. Com exceção do titânio e alumínio, todos os outros elementos apresentaram o valor da razão VM/VR entre 0,9 e 1,1, que são valores considerados como aceitáveis, uma vez que FER-1 somente possui valores provisórios para estes constituintes. Como o certificado do MR FER-1 não apresenta o desvio-padrão associado para nenhum elemento e o LGqA forneceu dados de dois MR utilizados na mesma rodada de análises que comprovam a qualidade do método, os valores de Ti e Al foram considerados aceitáveis.

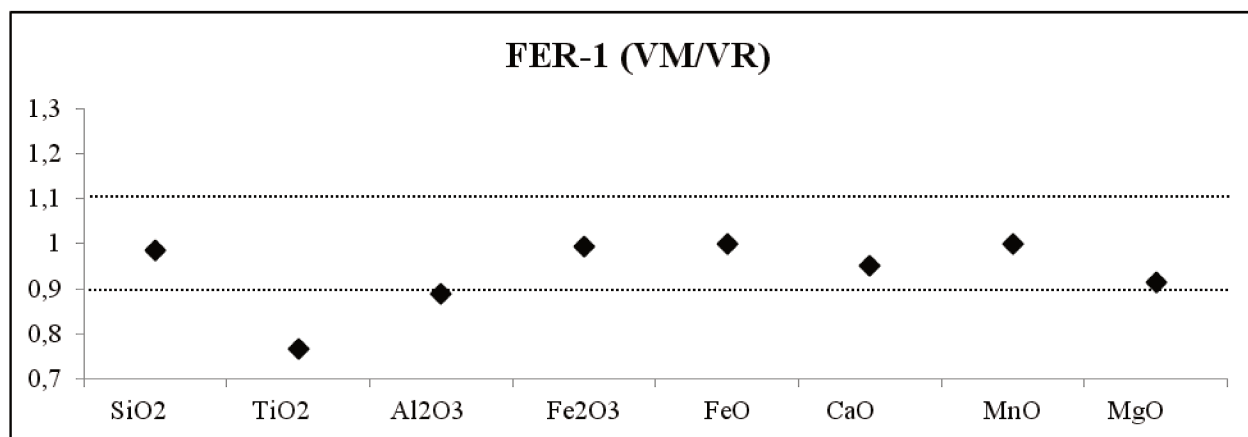


Figura 3.9: Razão entre a média dos valores medidos (VM) e de referência (VR) para os elementos maiores e menores no MR FER-1

Para o controle de qualidade das análises dos elementos-traço, utilizou-se o MRC BRP-1 no mesmo lote das alíquotas do MCQ. Apesar de não ser de matriz formação ferrífera, o material BRP-1 apresenta valores certificados para os elementos de interesse e as respectivas incertezas associadas, o que confere rastreabilidade metrológica ao MCQ. A Tabela 3.7 mostra os valores obtidos e certificados (VRC) do MRC BRP-1 para os elementos de interesse. Os valores obtidos apresentam baixos valores de CV, principalmente para os Ln, e alto grau de concordância com os valores certificados. A Tabela 3.7 apresenta a média de 5 resultados que representam 2 análises feitas durante a caracterização do MCQ e 3 análises feitas durante o estudo do método. A Figura 6.11 apresenta os valores de fração em massa dos lantanídeos obtidos e os valores certificados  $\pm 2s$ , indicando a ausência de tendência nos resultados.

Tabela 3.7: Valores obtidos para o MRC BRP-1 e valores de referência certificados (VRC).

<sup>1</sup>Valores informativos no certificado (Cotta & Enzweiler 2008).

<b>Elemento</b>	<b>Média (n=5)</b>	<b>CV (%)</b>	<b>VRC</b>	<b>Desvio-padrão (2s<sub>L</sub>)</b>
<b>Sc</b>	30,9	2,0	28,5	2,4
<b>V</b>	405	0,9	391	20
<b>Cr</b>	11,3	9,7	12,4	1,6
<b>Co</b>	38,6	1,0	37,5	3,6
<b>Ni</b>	21,4	1,7	23,4	3,6
<b>Cu</b>	154	1,8	160	10
<b>Zn</b>	143	6,5	142	6
<b>Ga</b>	23,3	1,7	24,8	2
<b>Sr</b>	540	8,3	492	24
<b>Y</b>	38,3	4,4	42,0	4,4
<b>Zr</b>	303	7,0	310	18
<b>Nb</b>	28,6	4,6	29,1	3,2
<b>Cd</b>	0,3	5,2	0,2 <sup>1</sup>	0,2
<b>Sn</b>	2,6	3,6	2,5 <sup>1</sup>	0,8
<b>Sb</b>	0,05	10,1	0,06 <sup>1</sup>	0,02
<b>Ba</b>	550	2,7	555	30
<b>La</b>	40,6	2,1	42,6	2,2
<b>Ce</b>	91,3	2,1	93,3	4,6
<b>Pr</b>	11,8	2,6	12,3	0,6
<b>Nd</b>	51,6	1,7	51,9	2,6
<b>Sm</b>	11,0	1,2	11,2	0,8
<b>Eu</b>	3,39	0,7	3,42	0,22
<b>Gd</b>	10,1	0,7	10,4	1,2
<b>Tb</b>	1,51	0,6	1,52	0,14
<b>Dy</b>	8,4	1,6	8,5	0,8
<b>Ho</b>	1,59	1,3	1,62	0,18
<b>Er</b>	4,2	0,8	4,2	0,4
<b>Tm</b>	0,54	1,0	0,57	0,06
<b>Yb</b>	3,47	1,8	3,48	0,26
<b>Lu</b>	0,50	0,7	0,50	0,04
<b>Hf</b>	8,2	0,8	8,0	0,6
<b>Ta</b>	1,8	0,5	1,96	0,28
<b>Pb</b>	5,2	2,9	5,5	0,8
<b>Th</b>	3,86	1,3	3,97	0,34
<b>U</b>	0,80	1,3	0,82	0,06

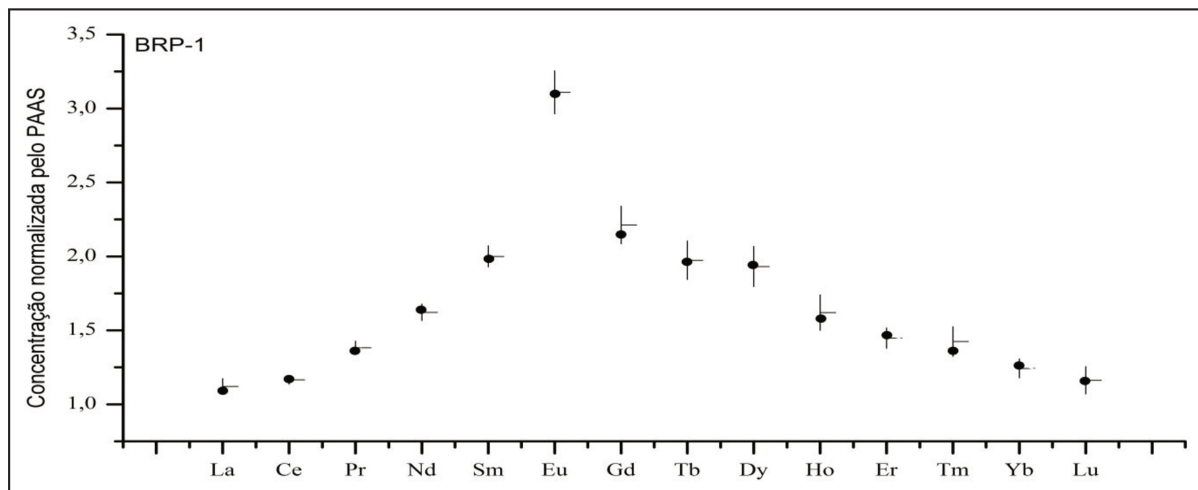


Figura 3.10: Valores obtidos (pontos) e certificados  $\pm 2s$  (barras verticais) dos Ln no MRC BRP-1.

### 3.3.3 VALORES OBTIDOS PARA O MCQ

As médias dos 20 resultados obtidos para elementos maiores, menores e traço, com respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação, durante a caracterização do MCQ são apresentadas na Tabela 3.8. Também é apresentado o limite de repetitividade do método para o material. O limite de repetitividade foi calculado de acordo com a fórmula a seguir:

$$\text{Limite de repetitividade} = 1,96 \times \sqrt{2s_r^2}$$

$$\text{onde } s_r = \text{desvio-padrão de repetitividade} = \sqrt{(s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + \dots + s_n^2)/n}$$

onde  $s$  = desvio-padrão de cada duplicata e  $n$  = número de duplicatas

Este limite significa que a diferença entre uma análise em duplicata deste material, feita em condições de repetitividade, deve ser menor ou igual ao valor calculado (Mullins 2003). Esta definição considera que os resultados de testes individuais em condições de repetitividade seguem uma distribuição normal, onde 95% dos valores estão entre 1,96 desvios-padrão da média.

Tabela 3.8: Valores de fração em massa obtidos pelo método de dissolução por bomba PTFE para o MCQ, IF

<b>Elemento</b>	<b>Fração em massa<sup>1</sup> (n=20)</b>	<b>Desvio-padrão (1s)</b>	<b>CV (%)</b>	<b>Limite de repetitividade</b>	<b>Método utilizado</b>
SiO <sub>2</sub> (%)	32,5	0,7	2,2	1,7	ICP-OES
TiO <sub>2</sub> (%)	0,005	0,001	20,0	0,001	ICP-OES
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,068	0,005	7,4	0,007	ICP-OES
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	68,2	0,2	0,3	0,5	Titulométrico
FeO (%)	0,10	0,03	30,0	0,05	Titulométrico
MnO (%)	0,02	0,001	5,0	0,001	ICP-OES
MgO (%)	0,018	0,001	5,6	0,001	ICP-OES
Sc	0,44	0,05	11,4	0,049	ICP-MS
Cr	23,3	1,1	4,7	0,79	ICP-MS
Co	0,79	0,04	5,1	0,042	ICP-MS
Cu	0,53	0,07	12,3	0,069	ICP-MS
Sr	5,7	0,3	5,3	0,234	ICP-MS
Y	4,5	0,2	4,7	0,394	ICP-MS
Zr	10,0	0,2	2,0	0,323	ICP-MS
Nb	0,13	0,01	10,2	0,007	ICP-MS
Ba*	8,4	0,5	6,2	1,137	ICP-MS
La	1,90	0,04	2,1	0,094	ICP-MS
Ce	3,8	0,1	2,1	0,149	ICP-MS
Pr	0,47	0,01	1,9	0,021	ICP-MS
Nd	2,2	0,1	2,3	0,093	ICP-MS
Sm	0,58	0,02	3,4	0,038	ICP-MS
Eu	0,196	0,004	2,0	0,007	ICP-MS
Gd	0,80	0,02	2,5	0,032	ICP-MS
Tb	0,121	0,002	1,7	0,004	ICP-MS
Dy	0,70	0,02	2,9	0,03	ICP-MS
Ho	0,133	0,005	3,8	0,008	ICP-MS
Er	0,39	0,02	5,1	0,031	ICP-MS
Tm	0,052	0,003	5,8	0,005	ICP-MS
Yb	0,36	0,02	5,6	0,038	ICP-MS
Lu	0,058	0,003	5,2	0,007	ICP-MS
Hf	0,18	0,01	2,8	0,007	ICP-MS
W	1,21	0,02	1,7	0,02	ICP-MS
Pb	2,3	0,1	4,7	0,092	ICP-MS
Th*	0,035	0,002	5,7	0,004	ICP-MS
U	0,77	0,03	3,9	0,054	ICP-MS

Obs.: Frações em massa dos elementos-traço em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; \* número de dados igual a 18.



A Figura 3.11 apresenta os resultados obtidos para os Ln, normalizados pelo PAAS, no MCQ produzido. Através da análise do perfil, pode-se perceber a presença da anomalia de Eu comum neste tipo de material.

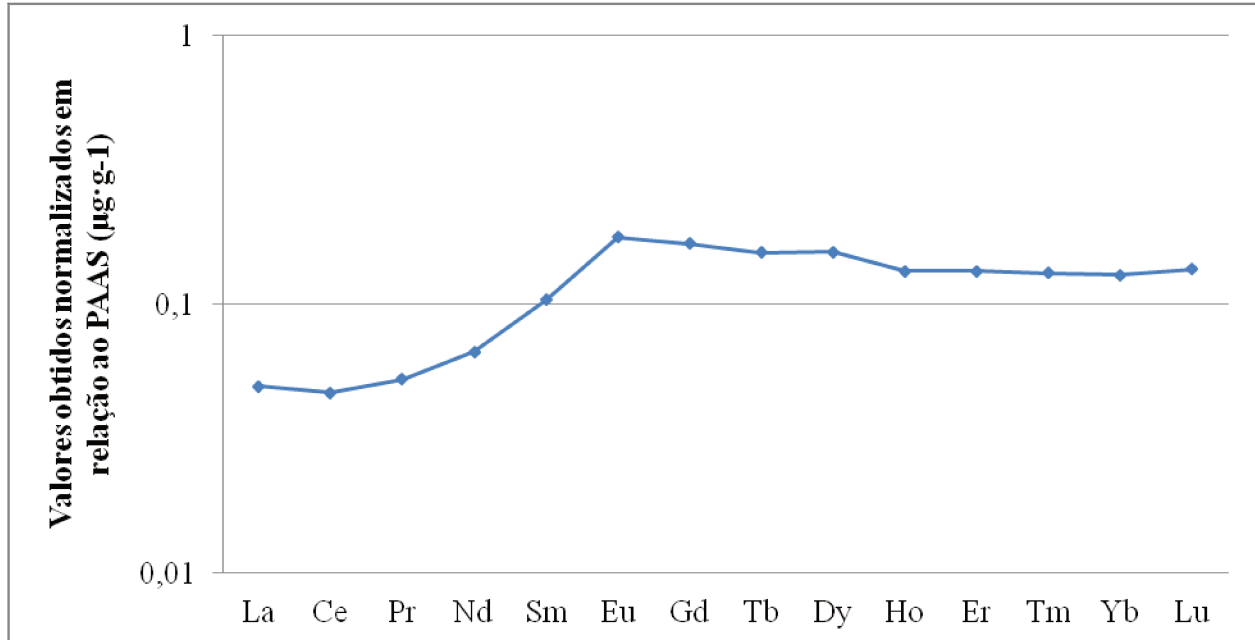


Figura 3.11: Resultados obtidos para os Ln, normalizados pelo PAAS, no MCQ produzido.

#### 4. CONCLUSÕES

A dissolução completa das amostras foi a principal dificuldade encontrada para a obtenção de resultados de boa qualidade para as amostras de formações ferríferas utilizadas neste trabalho. A digestão ácida simples não apresentou recuperação quantitativa dos Ln pesados nos MR FER-3 e FER-4. Entretanto, os resultados obtidos apresentam baixos valores de CV para grande parte dos elementos. A dissolução sob pressão em bomba PTFE foi efetiva para todos os MR utilizados, apesar do longo tempo necessário. Particularmente, a adição de água e HCl nas etapas iniciais do método proposto por Cotta e Enzweiler (2012) foi fundamental para a digestão total das amostras da matriz estudada e nunca foi descrita anteriormente. Os resultados obtidos a partir da dissolução com a sinterização com  $\text{Na}_2\text{O}_2$  foram sistematicamente inferiores aos valores conhecidos para os mensurandos do estudo, o que foi atribuído à incompleta dissolução dos óxidos de ferro. Apesar disso, o perfil dos Ln normalizados apresentou semelhanças aos dos métodos que empregam dissolução ácida.

Os métodos propostos para a determinação de elementos-traço em amostras de formações ferríferas se mostraram apropriados para o uso pretendido. Os procedimentos operacionais de otimização do sinal do ICP-MS, assim como de correções matemáticas, utilizados no Laboratório de Geoquímica da UNICAMP descritos por Cota e Enzweiler (2012) foram eficientes para a determinação destes elementos nos materiais utilizados neste trabalho. Os resultados de elementos-traço gerados para os MR FER-1, FER-2, FER-3, FER-4 e IF-G são uma contribuição à melhor caracterização desses materiais.

Neste trabalho foi preparado um MCQ, nomeado de IF (Itabirito friável), na quantidade total de 64 frascos de 100 g cada. O material mostrou-se suficientemente homogêneo para todos os mensurandos do estudo. O teste de homogeneidade foi baseado no recomendado pelo ISO Guia 35 para produção de MR. Os resultados obtidos para o MCQ serão úteis para rotinas de controle de qualidade futuras quando a matriz de interesse for uma formação ferrífera ou algum material com alto teor de ferro. Os resultados obtidos para o MRC BRP-1 durante a caracterização do MCQ foram satisfatórios e lhe conferem rastreabilidade metrológica.

## 5. REFERÊNCIAS

- Appel P.W.U. 1980. Need for an Iron - Formation Reference Sample. *Geostandards Newsletter*, **4**:19.
- Baker J., Waight T., Ulfbeck D. 2002. Rapid and highly reproducible analysis of rare earth elements by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**: 3635–3646.
- Baldwin G. J., Thurston P. C., Kamber B. S. 2011. High-precision rare earth elements, nickel, and chromium chemistry of chert microbands pre-screened with in-situ analysis. *Chemical Geology*, **285**: 133-143.
- Bau M. & Alexander B.W. 2009. Distribution of high field strength elements (Y, Zr, REE, Hf, Ta, Th, U) in adjacent magnetite and chert bands and in reference standards FeR-3 and FeR-4 from the Temagami iron-formation, Canada, and the redox level of the Neoproterozoic ocean. *Precambrian Research*, **174**: 337-346.
- Barrat J.A., Boulègue J., Tiercelin J.J., Lesourd M. 2000. Strontium isotopes and rare-earth element geochemistry of hydrothermal carbonate deposits from Lake Tanganyika, East Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**: 287-298.
- Bekker A., Slack J.F., Planavsky N., Krapez B., Hofmann A., Konhauser K.O., Rouxel O.J. 2010. Iron Formation: The Sedimentary Product of a Complex Interplay among Mantle, Tectonic, Oceanic and Biosphere Processes. *Economic Geology*, **105**: 467-508.
- Boer R.H., Beuker G.J., Meyer F.M., Smith C.B. 1993. Fluoride precipitates in silicate wet-chemistry: Implications on REE fractionation. *Chemical Geology*, **104**: 93-98.
- Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S., Fedo C.M., Whitehouse M.J. 2004. Characterisation of early Archean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, **222**: 43-60.

- Cheatham M.M., Sangrey F. White W.M. 1993. Sources of error in external calibration ICP-MS analysis of geological samples and an improved non-linear drift correction procedure. *Spectrochimica Acta*, **48B**: E487-E506.
- CITAC/Eurachem Guide. 2000. Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation (second edition), 57 pp.
- Cotta A.J.B., Enzweiler J. 2008. Certificate of Analysis of the Reference Material BRP-1 (Basalt Ribeirão Preto). *Geostandards and Geoanalytical Research*, **32**: 231-235.
- Cotta A.J.B. 2010. Determinação de elementos-traço em águas e rochas por ICP-MS quadrupolar com cela de colisão. *Tese de Doutorado, UNICAMP*, 115 pp.
- Cotta A.J.B., Enzweiler J. 2012. Classical and New Procedures of Whole Rock Dissolution for Trace Element Determination by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **36**: 27-50.
- Czaja D.A., Johnson C.M., Beard B.L., Eingenbrode J.L., Freeman K.H., Yamaguchi K.E. 2010. Iron and carbon isotope evidence for ecosystem and environmental diversity in the ~2.7 to 2.5 Ga Hamersley Province, Western Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, **292**: 170-180.
- Dossing L.N., Frei, R., Stendal, H., Mapeo R.B.M. 2009. Characterization of enriched lithospheric mantle components in ~2.7Ga Banded Iron Formations: An example from the Tati Greenstone Belt, Northeastern Botswana. *Precambrian Research*, **172**: 334-356.
- Dulski P. 1992. Determination of Minor and Trace Elements in Four Canadian Iron Formation Standard Samples FeR-1, FeR2, FeR3 and FeR4 by INAA and ICP-MS. *Geostandards Newsletter*, **16**: 325-332.
- Dulski P. 2001. Reference Materials for Geochemical Studies: New Analytical Data by ICP-MS and Critical Discussion of Reference Values. *Geostandards Newsletter*, **25**: 87-125.

- Eggins S.M., Woodhead J.D., Kinsley L.P.J., Mortimer G.E., Sylvester P., McCulloch M.T., Hergt J.M., Handler M.R. 1997. A simple method for the precise determination of >40 trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardization. *Chemical Geology*, **134**: 311-326.
- Giné-Rosias M.F. 1999. Espectrometria de massas com fonte de plasma. *CPG/CENA*, 1 ed. 127 pp.
- Govindaraju K. 1984. Report (1984) on two GIT-IWG geochemical references samples – albites from Italy, AL-I and iron formation sample from Greenland, IF-G. *Geostandards Newsletter*, **8**: 63-113.
- Heimann A., Johnson C.M., Beard B.L., Valley J.W., Roden E.E., Spicuzza M.J., Beukes N.J. 2010. Fe, C and O isotope compositions of banded iron formation carbonates demonstrate a major role for dissimilatory iron reduction in ~2.5 Ga marine environments. *Earth and Planetary Science Letters*, **294**: 8-18.
- Henderson, P. 1984. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. Em: Henderson, P. *Rare Earth Elements Geochemistry*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, p. 1-29.
- Holland, H.D. 2005. Sedimentary Mineral Deposits and the Evolution of Earth's Near-Surface Environments. *Economic Geology*, **100**: 1489-1509.
- Horwitz, W. & Albert, R. 1995. Precision in analytical measurements: expected values and consequences in geochemical analysis. *Fresenius journal of Analytical Chemistry*, **351**: 507-513.
- IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. 2011. Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira. 6ª ed. [www.ibram.org.br](http://www.ibram.org.br).
- ISO Guide 35 2006. Reference materials - General and statistical principles for certification. International Organization for Standardization (Geneva), 64pp.

- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry: Nomenclature of Inorganic Chemistry. Recommendations. 2005. [http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red\\_Book\\_2005.pdf](http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf).
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Orientações Sobre Validação de Métodos Analíticos. Documento de caráter orientativo: DOQ-CGCRE-008. Revisão 03-FEV/2010.
- James, H.L. 1954. Sedimentary facies of iron-formation. *Economic Geology*, **49**: 235-293.
- Johnson C.M., Beard B.L., Klein C., Roden E.E., Beukes N.J. 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic process in banded iron formation genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**: 151-169.
- Kamber B.S., Bolhar R., Webb G. E. Geochemistry of late Archean stromatolites from Zimbabwe: evidence for microbial life in restricted epicontinental seas. *Precambrian Research*, **132**: 379-399.
- Kane J.S. 2001. Back to Basics Review. The Use of Reference Materials: a Tutorial. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **25**: 7-22.
- Klein C. 2005. Some Precambrian banded iron-formation (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry and origin. *American Mineralogist*, **90**: 1473-1499.
- Kleinhanns I.C., Kreissig K., Kamber B.S., Meisel T., Nagler T.F. and Kramers J.D. 2002. Combined chemical separation of Lu, Hf, Sm, Nd and REEs from a single rock digest: Precise and accurate isotope determinations of Lu-Hf and Sm-Nd using multicollector-ICP-MS. *Analytical Chemistry*, **74**: 67-73.
- Konhauser K. O., Pecoits E., Lalonde S. V., Papineau D., Nisbet E. G., Barley M. E., Arndt N. T., Zahnle K., Kamber B. S. 2009. Oceanic nickel depletion and a methanogen famine before the Great Oxidation Event. *Nature*, **458**: 750-753.

- Linge K.L. & Jarvis K.E. 2009. Quadrupole ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **33**: 445-467.
- Makishima A. Nakamura E. 1997. Suppression of matrix effects in ICP-MS by high power operation of ICP: Application to precise determination of Rb, Sr, Cs, Ba, REE, Th and U at ng g<sup>-1</sup> levels in milligram silicate samples. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **21**: 307-319.
- McLennan, S.B., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks Influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Eds.), *Geochemistry and Mineralogy of the Rare Earth Elements. Miner. Soc. Am.*, Washington, pp. 169–200.
- McLeod, C.R., Liang-guo, W., Abbey S. 1982. Mineralogy and Petrology of Four “Standard” Samples of Iron Formation. Current Research, Part A. *Geological Survey of Canada*, paper no. 82-1A: 435-437.
- Meisel T., Schoner N., Paliulionyte V., Kahr E. 2002. Determination of rare earth elements, Y, Th, Zr, Hf, Nb and Ta in geological reference materials G-2, G-3, SCo-1 and WGB-1 by sodium peroxide sintering and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*: **26**: 53-61.
- Meisel T., Moser J. 2004. Platinum-Group Element and Rhenium Concentrations in Low Abundance Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **28**: 233-250.
- Mullins E. 2003. Statistics for the quality control chemistry laboratory. Chapter 1: Variability in Analytical Measurements. *Royal Society of Chemistry (Great Britain)*, 455pp.
- Navarro M.S. 2004. 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) o Cunhaporanga (PR). *Tese de mestrado*. USP, 132pp.

- NORDTEST 2004. Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. (2ª Ed.), Tekniikantie, Finland, 52pp.  
(<http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>).
- Raiswell R., Canfield D. 2012. The Iron Biogeochemical Cycle Past and Present. *Geochemical Perspectives*, **1**: 1-220.
- Robinson P., Townsend A.T., Yu Z., Munker C. 1999. Determination of scandium, yttrium and rare earth elements in rocks by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geostandards Newsletter, The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **23**: 31-46.
- Selmi M.A.M. 2008. Petrofabric and Geochemistry of Iron Formations of Quadrilátero Ferrífero Region, Brazil. Dissertação de Doutorado, Departamento de Geologia, UFOP, 124p.
- Spier C.A., Oliveira S.M.B. De, Sial A.N., Rios F.J. 2007. Geochemistry and Genesis of the Banded Iron Formation of the Cauê Formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, **152**: 170-206.
- Takahashi Y., Hirata T., Shimizu H., Ozaki T., Fortin D. 2007. A rare earth element signature of bacteria in natural waters? *Chemical Geology*. **244**: 569-583.
- 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.
- Uchino T., Ebihara M., Furuta N. 1995. Determination of Rare Earth Elements in Precambrian Sediments at Isua by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **10**: 25-30.
- United States Environmental Agency. 1984. Definition and procedure for the determination of method detection limit. 40 CFR, part 136, appendix B.
- VIM. 2008. Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados (VIM). INMETRO, 82 pp.



- Yang X. J., Low G. K. C., Foley R. 2005. A novel approach for the determination of detection limits for metal analysis of environmental water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **381**: 1253-1263.
- Yang X. J. & Low G. K. C. 2006. Determination of the method detection limits for acid extractable metals in environmental solids: a comparative approach. *Accreditation and Quality Assurance*, **10**: 565-573.
- Yokoyama T., Makishima A., Nakamura E. 1999. Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chemical Geology*, **157**: 175-187.
- Yu Z., Robinson P., McGorlick P. 2001. An evaluation of methods for the chemical Decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **25**: 465-474.a