

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FORSTNER, U. & WITTMANN, G.T. (1983). *Metal pollution in the aquatic environment. Second Edition* Springer - Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 486 p.p.

JORDÃO, C. P. & NICKL, E. S. G. (1989). Chemical associations of Zn, Cd, Pb, Cu in soils and sediments determined by the sequential extraction technique. *Environ. Technol. Lett.*, 10: 743-752

MALM, O. et alii (1985). Heavy metal monitoring by the critical pathway analysis the Paraíba do Sul river (P.S.R.), Rio de Janeiro state Brazil, An: *International Conference on Heavy Metals in the Environment*. Athens, 1985. V1, p230-2

MOTOKI, A. (1995). Mapeamento geológico como subsídio à pesquisa ambiental na Bacia do Rio das Bengalas, Teresópolis, RJ. IN *IV Congresso Brasileiro de Defesa do Meio Ambiente: Tecnologia Meio e Ambiente*. Clube de Engenharia / UFRJ. 23 a 27/10/95. Rio de Janeiro, RJ

OVALLE, A.R.C. et al (1989). Geoquímica de metais pesados nos sedimentos fluviais no sistema lagunar de Maricá-Guarapina, Rio de Janeiro. IN: *II Congresso Brasileiro de Geoquímica*. SBGq. Rio de Janeiro. 1 a 6/10/89. Anais p.351-56

PENHA, H.M. & WIEDEMANN, C.M. (1984). Granitóide da região central do Estado Rio de Janeiro. IN: *XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia. Roteiro de Excursão*. Anais. p.5433-59.

TESSIER, S.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. (1979) Sequential extration procedure for the speciation of particulate trace metals *Analytical Chemistry* 51(7):884-51.

(1) Pesquisa desenvolvida pelo Laboratório Geoquímica Ambiental-GEO-QUAM/FGEL/UERJ e financiada pela FAPERJ (Proc.E-11/170.140/92)

PROCEDIMENTOS DE CORREÇÃO DE DRIFT NA DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇOS POR ICP-AES COM ESPECTRÔMETRO SEQUENCIAL

Valdecir A. Janasi, Sandra Andrade & Horstpeter H. Ulbrich
Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, USP
Caixa Postal 11348, CEP 05422-970, São Paulo, SP, Brasil
FAX : 55-11-818-4258

O Laboratório de Química e ICP-AES do DMP-IG-USP conta com equipamento ARL 3410 com espectrômetro sequencial, e está sendo utilizado para a determinação de elementos maiores, menores e traços para as rochas mais comuns da série basalto-granito. Neste caso, para a obtenção de análises confiáveis, é necessária significativa exatidão na rotina analítica (com desvio padrão relativo, DPR, de 1% ou menor). Esses níveis podem ser facilmente atingidos mediante a utilização de equipamento dotado de espectrômetro simultâneo, mas são problemáticos com os que utilizam o tipo sequencial.

Por este motivo, as determinações são fortemente influenciadas por flutuações tanto de curto intervalo, que em instrumentos de tipo simultâneo podem ser controladas com o uso de padrões internos, como também por flutuações de intervalo maior, por aumentar o tempo de análise (*short* e *long-term drift*). Durante a implantação da rotina analítica, a necessidade de contornar principalmente o último tipo de *drift* levou à introdução de rigoroso procedimento de controle.

O ataque das amostras é realizado de acordo com a metodologia empregada na Analytical Facility do Imperial College de Londres (P. Watkins, 1994, com. pessoal): abertura por fusão alcalina a 1000°C, em cadinho de grafite, de 0,2500 g de pó da rocha com 0,7500 g de mistura eutética de meta- e tetraborato de Li, e posterior dissolução em 250 mL de HNO₃ 0,2 N. Uma solução "branco" é preparada simultaneamente com as amostras-problema, enquanto que os padrões são preparados independentemente, pelo mesmo procedimento.

As análises são feitas em duas corridas separadas. Na primeira, são determinados os teores dos elementos maiores (Si, Al, Fe(total), Mg, Ca, Na, K) e do Li (como controle), e na segunda os dos elementos menores e de alguns traços (Ti, P, Mn, Ba, Sr, Zr, V, e ainda La e Y em rochas ácidas, ou Cr e Ni nas básicas). As condições analíticas do instrumento são as recomendadas pelo fabricante, e as linhas analíticas utilizadas são as convencionais, citadas na literatura; a única exceção a notar é a do P, para o qual é utilizada a linha 213,62 nm. Correções de *background* são feitas apenas para alguns elementos (Mg, P, Zr, V, La, Y, Cr, Ni).

As curvas de calibração para elementos maiores são obtidas a partir do branco e mais 3 ou 4 padrões internacionais com valores certificados confiáveis -granitos GH, GA e AC-E, diorito DR-N e basalto BE-N (referências em Govindaraju, 1994). Para os elementos menores e traços, a gama de padrões empregada é maior, pelas dificuldades em se encontrar valores que cubram um intervalo adequado.

A correção do sinal, devido ao *long-term drift*, converte-se numa das prioridades na etapa de quantificação, e é realizada *off-line*. A rotina analítica define em primeiro lugar sequências (n: 1, 2, 3, etc.), com leitura inicial de solução de controle de drift CD(1), seguida de 6 soluções (5 de amostras-problema AM(i), com intercalação de 2 padrões internacionais PI1 e PI2, para controle de qualidade, do branco BR e de algumas duplicatas D de AM), configurando a seguinte ordem:

CD(1)-AM(1)-AM(2)...AM(5)-PI1/CD(2)-AM(6)-...BR/CD(3)-AM(11) -...D(a)/CD(4)-AM(16)-...PI2/CD(5)-AM(21)...AM(25)-D(b)/CD(6)

No procedimento adotado, a intensidade de cada amostra AM(i), analisada entre as duas leituras CD(n) e CD(n+1), é corrigida pela variação percentual do sinal entre essas duas leituras e ponderada pela variação temporal (tempo entre leitura CD(n) e AM(i) dividido por intervalo entre CD(n) e CD(n+1)). Esse valor corrigido de AM(i) é então referido ao valor CD(0), que é calculado utilizando-se os coeficientes da reta de regressão e o teor conhecido do elemento analisado na solução CD.

Foram efetuadas análises dos sete elementos maiores em seis padrões internacionais (JA-1, JA-2, JG-3, JG-1a, JB-1a e NIM-N). Os resultados correspondentes a média de 3 a 4 determinações de uma mesma preparação mostram que os procedimentos *off line* adotados para correção do *long-term drift* são eficientes, pois em geral a correção mantém DPR abaixo de 1%. Para os álcalis foram observados DPR da ordem de 2% por apresentarem flutuações de sinal em curto e longo espaço de tempo, além da baixa sensibilidade da única linha utilizável para o potássio. Estas flutuações de pequeno intervalo condicionam o fechamento das análises entre 98 e 101%; no entanto, a relação entre os elementos é sempre mantida.

Ao longo de 1 ano dois padrões internacionais JG-1a e GS-N foram analisados por esta metodologia. Os resultados são mostrados na Tabela 1, junto com desvio padrão absoluto e relativo (DP, DPR) e indicação do número n de análises, para os elementos maiores e menores e apenas alguns traços. O Zr, que inicialmente não apresentava bons resultados, foi estabilizado em solução com 0,1 mL de HF 48% em alíquota de 50 mL. A exatidão para a maioria dos elementos está na faixa de 1%. Atualmente estão sendo implantadas metodologias para análises de elementos traços a partir de separação em coluna e ataques ácidos.

Tabela 1. Análises de padrões internacionais ao longo de 1 ano

	GS-N	ICP	DP	DPR	n	JG-1a	ICP	DP	DPR	n
SiO ₂	65.69	65.80	0.73	1.11	9	72.19	72.35	0.46	0.63	5
Al ₂ O ₃	14.67	14.43	0.16	1.09	9	14.22	14.00	0.14	0.98	6
Fe ₂ O ₃	3.75	3.70	0.04	0.97	9	2.05	2.04	0.01	0.72	6
MgO	2.30	2.32	0.04	1.82	9	0.69	0.74	0.03	4.68	6
CaO	2.50	2.44	0.04	1.72	9	2.16	2.17	0.05	2.30	6
Na ₂ O	3.77	3.72	0.11	3.07	9	3.39	3.38	0.05	1.45	6
K ₂ O	4.63	4.54	0.07	1.60	9	3.91	3.93	0.05	1.15	6
TiO ₂	0.68	0.66	0.02	2.38	9	0.25	0.25	0.01	4.30	7
P ₂ O ₅	0.28	0.29	0.02	5.45	9	0.08	0.09	0.02	18.84	6
MnO	0.06	0.06	0.00	8.13	9	0.06	0.06	0.00	1.88	7
Ba	1400	1379	25	1.83	9	458	463	4	0.82	6
Sr	570	571	7	1.19	9	185	184	2	0.86	6
Zr	235	236	3	1.06	4	121	131	10	7.53	5
La	75	65	8	11.98	4	22	26	10	39.27	4
V	80	77	4	5.02	8	23	<20	--	--	5

(ICP: teores obtidos; comparar com os recomendados, ao lado)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

GOVINDARAJU, K. (1994) 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandard Newsletter*, 18 (Special Issue): 1-158.