

**Número: 365/2007**



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

**ALOÍSIO JOSÉ BUENO COTTA**

**ESTUDO DA HOMOGENEIDADE E ATRIBUIÇÃO DE VALORES E INCERTEZAS  
CERTIFICADOS A UM MATERIAL DE REFERÊNCIA DE BASALTO  
(BRP-1 Basalto de Ribeirão Preto)**

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências.

**Orientadora:** Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

**CAMPINAS - SÃO PAULO**

Março - 2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA CENTRAL DA UNICAMP**

Bibliotecária: Helena Joana Flipsen – CRB-8ª / 5283

C827e	<p>Cotta, Aloísio José Bueno. Estudo da homogeneidade e atribuição de valores e incertezas certificados a um material de referência de basalto : (BRP-1 Basalto de Ribeirão Preto) / Aloísio José Bueno Cotta. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.</p> <p>Orientador: Jacinta Enzweiler. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.</p> <p>1. Geoquímica. 2. Basalto - Ribeirão Preto (SP). 3. Fluorescência de raio X. I. Enzweiler, Jacinta. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Geociências. III. Título.</p>
-------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Título em inglês: Homogeneity study and attribution of certified values and uncertainties to a basalt reference material : (BRP-1 Basalt of Ribeirão Preto)

Keywords: Geochemistry, Basalt - Ribeirão Preto, (SP), X-ray fluorescence.

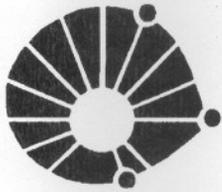
Área de Concentração: Geologia e Recursos Naturais.

Titulação: Mestre em Geociências.

Banca examinadora: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva, Dra. Maria Alice C. de Goes.

Data da Defesa: 01-03-2007.

Programa de Pós-Graduação em Geociências.



**UNICAMP**

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

**AUTOR: ALOISIO JOSÉ BUENO COTTA**

**ESTUDO DA HOMOGENEIDADE E ATRIBUIÇÃO DE VALORES E  
INCERTEZAS CERTIFICADOS A UM MATERIAL DE REFERÊNCIA DE  
BASALTO (BRP-1 Basalto de Ribeirão Preto)**

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

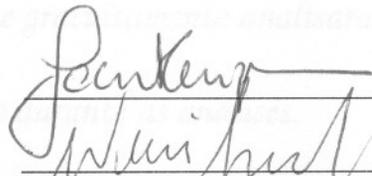
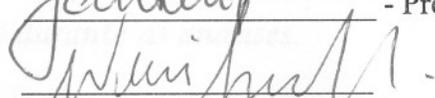
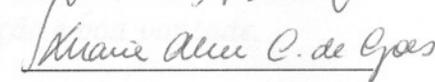
Aprovada em 01/10/31/2007

**EXAMINADORES:**

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Profa. Dra. Maria Alice Cabral de Góes

 - Presidente  
  


Campinas, 01 de março de 2007

200723306

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço a professora Jacinta Enzweiler pela orientação e apoio durante todo o período desta pesquisa.*

*Ao professor Antonio J. R. Nardy pela identificação e coleta da amostra para preparação de BRP-1.*

*Ao Dr. Stephen A. Wilson pela cominuição do material no Serviço Geológico dos Estados Unidos.*

*Ao Dr. Philip J. Potts e Jane S. Kane da Associação Internacional dos Geoanalistas pela identificação dos laboratórios internacionais que contribuíram para a caracterização.*

*Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela concessão da linha de microfluorescência de raios X.*

*Aos responsáveis pelos laboratórios que gratuitamente analisaram BRP-1.*

*A Aparecida e a Lúcia pela assistência durante as análises.*

*A Valdirene e a Edinalva pela disposição e boa vontade.*

*E ao CNPq pelo apoio financeiro.*

## SUMÁRIO

Agradecimentos	iv
Lista de siglas e abreviaturas	vi
Lista de tabelas	vii
Lista de figuras	viii
Resumo	ix
Abstract	x
1 – Introdução	1
2 – Preparação e certificação de materiais de referência	6
3 – Metas de certificação / Objetivos	12
4 – Materiais e métodos	13
4.1 – Coleta, descrição e preparação de BRP-1	13
4.2 - Avaliação preliminar da homogeneidade entre frascos	14
4.2.1 – Preparação dos discos e pastilhas e análise por WDXRF	16
4.3 – Teste de homogeneidade dentro do frasco	17
4.3.1 – Critério de homogeneidade para teste dentro do frasco	18
4.3.2 – Estimativa da massa analisada com $\mu$ -SXRF	20
4.3.3 – Preparação das pastilhas e análise por $\mu$ -SXRF	21
4.4 – Determinação do tempo mínimo de secagem	22
4.5 – Indicação dos valores de referências e incertezas	22
5 – Resultados e discussão	23
5.1 – Aplicação do teste de homogeneidade suficiente	23
5.2 – Aplicação do teste de homogeneidade dentro do frasco ( $\mu$ -SXRF)	29
5.2.1 – Penetração dos raios x nas pastilhas e massa analisada	29
5.2.2 – Cálculo da massa mínima	31
5.3 – Fatores relativos de homogeneidade	38
5.4 – Certificação	42
6 – Conclusão	54
7 – Referências	55
Anexo A	62
Anexo B	64

## Lista de siglas e abrevaturas

- AAS - Espectrometria de absorção atômica;
- ANOVA - Análise de variância;
- CPRM - Serviço Geológico do Brasil;
- CQ - Controle de qualidade;
- EIS - Eletrodo íon seletivo;
- GQ - Garantia de qualidade;
- H<sub>E</sub> - Fatores relativos de homogeneidade;
- IAG - International Association of Geoanalysts;
- ICP-OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado;
- ICP-MS - Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado;
- IDMS - Espectrometria de massas com diluição isotópica;
- INAA - Análise por ativação neutrônica instrumental;
- ISO - International Organization for Standardization;
- LA-ICP-MS - Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e ablação por laser;
- LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron;
- MR - Material de referência;
- MRC - Material de referência certificado;
- $\mu$ -SXRF - Microfluorescência de raios X com fonte síncrotron;
- NIST - National Institute of Standards and Technology-;
- P - Nível de significância do teste Shapiro-Wilk;
- PF - Perda ao fogo;
- QM - Quadrado médio;
- SI - Sistema Internacional;
- USGS – United States Geological Survey;
- WDXRF - Espectrometria de fluorescência de raios X com sistema dispersivo em comprimento de onda;
- XRF - Espectrometria de fluorescência de raios X;

## Lista de tabelas

TABELA 1 – Teste de homogeneidade entre frascos, aplicado aos dados de Cu.	25
TABELA 2 – Resultados do teste de homogeneidade entre frascos.	26
TABELA 3 – Elementos, energias medidas, concentração, penetração e massas analíticas.	30
TABELA 4 – Coeficientes de variação total, instrumental e de heterogeneidade.	33
TABELA 5 – Número de pontos que tiveram de ser somados para alcançar o critério de homogeneidade e massa mínima representativa.	36
TABELA 6 – Massa mínima estimada pela teoria de Kurfürst.	40
TABELA 7 – Valores conhecidos (VC) com suas incertezas (DP) de BCR-2 e média $\pm$ 1DP dos dados fornecidos pelos participantes da caracterização.	46
TABELA 8 – Valores de referência (VR) para BRP-1, incertezas expandidas (Incert), técnicas analíticas e percentagens de dados excluídos para os analitos que atendem ao critério de certificação.	48
TABELA 8 – Continuação – Valores de referência (VR) para BRP-1, incertezas expandidas (Incert), técnicas analíticas e percentagens de dados excluídos para os analitos que atendem ao critério de certificação.	49
TABELA 9 – Valores de indicativos (VI), incertezas (I) ao nível de confiança de 95%, técnicas analíticas e percentagens de dados excluídos,	50
TABELA 10 – ANOVA dos dados de Co obtidos na caracterização após a exclusão dos <i>outliers</i> .	52

## Lista de figuras

FIGURA 1 – Ilustração da profundidade crítica de penetração ( $x$ ) para uma dada energia.	20
FIGURA 2 – Representação da linha de micro fluorescência de raios X utilizada no LNLS.	22
FIGURA 3 – Distribuição dos pontos analisados em cada pastilha.	22
FIGURA 4 - Dados de nióbio em BRP-1, (A) contendo <i>outlier</i> e (B) após nova análise das mesmas amostras, sem <i>outlier</i> .	23
FIGURA 5 – Espectro obtido com $\mu$ -SXRF em pastilha prensada de BRP-1.	29
FIGURA 6 – Intensidades de Zr medidas em BRP-1 (A), GSP-2 (B) e estimativas de heterogeneidade ( $CV_{het}$ ).	32
FIGURA 7 – Coeficientes de variação total, instrumental e de heterogeneidade para Zr em BRP-1 em função da massa.	33
FIGURA 8 – Representação do $CV_{het}$ de BRP-1 versus massa analisada.	34
FIGURA 9 – Representação do $CV_{het}$ de BCR-2 versus massa analisada.	35
FIGURA 10 – Representação do $CV_{het}$ de GSP-2 versus massa analisada.	35
FIGURA 11 – Estimativa por extrapolação da massa mínima para Zr em GSP-2.	37
FIGURA 12 – Fatores relativos de homogeneidade ( $H_E$ ).	39
FIGURA 13 – Perda de água em função do tempo de secagem em estufa a 110 °C. Cada ponto representa a média de duas observações e as barras 1 desvio padrão.	41
FIGURA 14 – Identificação de <i>outliers</i> entre os dados de Co. (A) comparação dos dados fornecidos para Co em BCR-2 com o valor recomendado $\pm 2$ desvios padrão ( $37\pm 6$ ), faixa pontilhada. E (B), identificação de <i>outliers</i> entre os dados de BRP-1, a faixa pontilhada delimita intervalo dado pela mediana das médias $\pm 1,5$ vezes a incerteza calculada pela função de Horwitz.	51
FIGURA 15 – Histograma dos dados de Co após exclusão dos <i>outliers</i> .	52



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

ESTUDO DA HOMOGENEIDADE E ATRIBUIÇÃO DE VALORES E INCERTEZAS  
CERTIFICADOS A UM MATERIAL DE REFERÊNCIA DE BASALTO

(BRP-1 Basalto de Ribeirão Preto)

RESUMO

Dissertação de Mestrado

Aloísio José Bueno Cotta

Materiais de referência (MRs) são usados para controlar e garantir a qualidade de resultados analíticos, além disso, são essenciais para calibrar instrumentos usados em análises de amostras de matriz complexa. Apesar de existirem várias dezenas de MRs de rochas, poucos são totalmente apropriados a essas finalidades. Dada a inexistência de MRs de rochas preparados no Brasil, um projeto colaborativo entre pesquisadores da UNICAMP/UNESP/CPRM/USGS/IAG foi elaborado em 2004, para a produção de 2 MRs de rochas. Os objetivos desta dissertação são descrever a preparação do primeiro desses materiais (BRP-1, *Basalto de Ribeirão Preto*) e estabelecer valores de referência conforme as recomendações do Guia 35 da ISO. O basalto BRP-1 apresenta elevado teor de titânio e de elementos-traço, o que o diferencia de outros MRs. A amostra (180 kg) foi fragmentada ( $< 5$  cm) e enviada para o USGS (Denver, USA), onde ela foi moída (98%  $< 75\mu\text{m}$ ). O pó foi homogeneizado e dividido em 1920 frascos, cada um com 55 g. De volta ao Brasil, a homogeneidade entre frascos foi avaliada por WDXRF. Os resultados das análises mostraram que os elementos maiores, menores e quatorze traços são suficientemente homogêneos. Adicionalmente, a massa mínima representativa para os principais constituintes de BRP-1 foi determinada por  $\mu$ -SXRF, com um feixe de  $1\text{ mm}^2$ . Os resultados deste estudo indicam que os elementos maiores (Si, Ti, Fe, Ca e K) e traços (Ba, Co, Cu, Mn, Rb, Sr, Zn e Zr) são homogêneos em porções de 1 mg e 12 mg, respectivamente. A caracterização química foi efetuada em 18 laboratórios internacionais, selecionados com base no seu desempenho em teste proficiência organizado pela IAG. Adicionalmente, 12 laboratórios nacionais também foram convidados a analisar a amostra. Cada laboratório recebeu dois frascos de BRP-1 e um MRC para controle de qualidade (CQ). O protocolo analítico requiritava três resultados para cada frasco de BRP-1 e pelo menos um resultado do CQ. Até abril de 2007, os 18 laboratórios internacionais e 8 nacionais enviaram seus resultados, com os quais puderam ser calculados valores de referência e incertezas para 44 constituintes de BRP-1. O cálculo de cada valor de referência incluiu dados de comprovada rastreabilidade obtidos em 10 ou mais laboratórios, utilizando no mínimo duas técnicas analíticas. Nestes casos, a média das médias de cada laboratório foi tomada como valor de referência. As incertezas destes valores são, em geral, menores que 1/3 da incerteza de Horwitz. Adicionalmente, valores informativos para 11 elementos-traço são apresentados. Desta forma, BRP-1 é adequado aos usos previstos de um MRC.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

**HOMOGENEITY STUDY AND ATRIBUTION OF CERTIFIED VALUES AND  
UNCERTAINTIES TO A BASALT REFERENCE MATERIAL**

**(BRP-1 Basalt of Ribeirão Preto)**

**ABSTRACT**

**Master of Science Dissertation**

**Aloísio José Bueno Cotta**

Reference materials (RM) are used in quality control and assurance and are essential to calibrate instruments used in chemical analysis of samples with complex matrices. Many silicate rock RM are available, but few are fit for those purposes. Due to the inexistence of reference materials of silicatic rocks prepared in Brazil, a collaborative project among researchers of UNICAMP/UNESP/CPRM/USGS/IAG was established in 2004, for production of two MRs of rock samples. The objectives of this dissertation were to describe the preparation of the first of this materials (BRP-1, *Basalt of Ribeirão Preto*) and to establish reference values, according to the recommendations of ISO Guide 34 and 35. The basalt BRP-1 differs from other available RM because it contains high levels of titanium, phosphorus and of some trace elements. The sample (180 kg) was crushed (< 5 cm) and sent to the USGS (Denver, USA), where it was pulverized (98% < 75  $\mu\text{m}$ ). The powder was homogenized and split into 1920 bottles, with 55 g each. Back to Brazil, the homogeneity between bottles was evaluated by WDXRF. The results of the analysis showed that major, minor and fourteen trace elements are sufficiently homogeneous. Additionally, the minimum representative mass for the main constituents of BRP-1 was determined by  $\mu\text{-SXRf}$ , with a beam of 1  $\text{mm}^2$ . The results of this study showed that major elements (Si, Ti, Fe, Ca e K) and trace elements (Ba, Co, Cu, Mn, Rb, Sr, Zn e Zr) are homogenous in portions of 1 mg and 11 mg, respectively. The chemical characterization was made by 18 international laboratories, selected on basis of their performance in a proficiency test organized by IAG. Additionally, 12 Brazilian laboratories were also invited to analyze the sample. Each laboratory received two bottles of BRP-1 and one of a CRM used for quality control (QC). The analytical protocol required three results for each bottle of BRP-1 and at least one for the QC sample. Until April of 2007, the 18 international laboratories and 8 national provided their results, with which reference values and uncertainties were calculated for 44 constituents of BRP-1. The calculation of each reference value included data of proven traceability from at least six 10 laboratories using two or more analytical techniques. In these cases, the mean of the means of each laboratory was used as reference value. The uncertainties of these values are mostly lower than 1/3 of value calculated by the Horwitz function. Additionally, informative values for 11 trace elements are given. So, BRP-1 fits the purposes of a CRM.

## 1 – Introdução

Materiais de referência (MRs) desempenham um papel fundamental em todas as áreas onde resultados analíticos são necessários. Seus principais usos incluem a validação de métodos, calibração de instrumentos, controle e garantia de qualidade (CQ/GQ). Adicionalmente, MRs são importantes para o estabelecimento da comparabilidade de resultados analíticos em escala global, uma vez que permitem a transferência da exatidão entre métodos e laboratórios (EURACHEM/CITAC 2003).

Em 1885, quando a Official Association of Analytical Chemistry (AOAC) preparou e distribuiu seis amostras de fertilizantes com o claro objetivo de promover o consenso entre os resultados de diversos laboratórios, esta instituição se tornou a responsável pela produção dos primeiros MRs de que se tem notícia (Flanagan 1986). Em seguida, o National Institute of Standards and Technology (NIST - USA, antigo NBS) produziu seu primeiro MR (argila calcárea - SRM 1c) em 1906.

Os primeiros MRs de rochas, o granito G-1 e o diabásio W-1, foram produzidos no final da década de 1940 numa colaboração entre a Carnegie Institution (Washington, DC) e Massachusetts Institute of Technology (MIT, USA) com o objetivo de preparar padrões de calibração para espectrografia ótica de emissão. Para a caracterização destes materiais mais de trinta analistas experientes e respeitados foram convidados (Fairbairn 1951). Apesar disso, as diferenças entre os resultados estavam muito além do esperado, o que segundo Chayes (1951) deveria perturbar qualquer petrologista. A experiência com G-1 e W-1 mostrou a importância dos MRs, e a partir da década 1960 sua preparação e distribuição tornaram-se constante, sendo liderada pelo United States Geological Survey (USGS) e algumas outras instituições (Potts & Kane 1992).

Um MR de rocha pode ser definido como um material de granulometria fina, de composição bem conhecida em termos de seus constituintes de interesse, que é o mais homogêneo possível (Abbey 1992).

A importância dos MRs para geoquímica analítica é demonstrada pelo grande número de publicações sobre o tema, dentre os quais se destacam Govindaraju (1987), Rasberry & Gills (1991), Kane et al. (1992), Kurfürst et al. (1993), Govindaraju et al. (1994), Yan et al. (1998), Govil & Narayana (1999), Dybczyński (2002), Petrov et al. (2003), Kane (2004), Wang et al. (2004), Holcombe et al. (2004), Potts & Kane (2005), Tong et al. (2005), Hatje et al. (2006).

Estes trabalhos além de apresentarem os múltiplos usos dos MRs de matriz natural, também revelam que sua produção é marcada por uma constante evolução.

A International Organization for Standardization (ISO) é a responsável por promover a harmonização em todos os campos (Kane & Potts 1999). A ISO delega aos seus sub-comitês a produção de normas técnicas que detalham diversas atividades, como a produção de MRs. Para esta dissertação, são de especial interesse as normas técnicas que descrevem os requisitos para a produção (Guia 34 da ISO, 2000) e para certificação (Guia 35 da ISO, 2006) de MRs.

O Guia 35 da ISO (2006) contém uma descrição dos princípios estatísticos necessários para a indicação de valores a propriedades de um MR, avaliação de sua incerteza e para o estabelecimento da rastreabilidade metrológica. A implementação das recomendações dos guias da ISO é indispensável para a produção MRs totalmente adequados para garantir a comparabilidade e exatidão de resultados analíticos em escala nacional e internacional (Guia 35 da ISO, 2006).

Para que um produtor de MRs possa certificar seus materiais, isto é emitir um certificado. Este deve assumir todas as funções de um *orgão certificador*. Segundo o Guia 30 da ISO (1992), qualquer organização tecnicamente competente para produzir um MR (seguindo as instruções dos Guias 34 e 35 da ISO) e seu certificado de acordo com o Guia 31 da ISO (1981) “*Conteúdo de certificados de materiais de referência*” pode ser considerado um *orgão certificador*.

Segundo o Guia 34 da ISO (2000), as obrigações de um *orgão certificador* são:

- 1) Definir as metas de certificação e elaborar um “protocolo de medição” que demonstre como as metas serão alcançadas;
- 2) Selecionar um material para ser certificado;
- 3) Coletar, preparar e acondicionar adequadamente o material;
- 4) Avaliar a homogeneidade e a estabilidade do material após sua preparação;
- 5) Identificar laboratórios competentes para o programa de caracterização;
- 6) Avaliar os dados produzidos e indicar os valores de referência;
- 7) Demonstrar a rastreabilidade dos valores de referência e indicar suas incertezas;
- 8) Preparar o certificado de análise e o relatório de certificação;
- 9) Proporcionar condições adequadas para o estoque e distribuição do material;

O produtor de MR é o responsável por todos os itens acima listados, mesmo que alguns deles como coleta e/ou preparação do material sejam terceirizados. Similarmente, o produtor não precisa possuir completa infra-estrutura analítica, mas pode depender de outros laboratórios para caracterização. Porém, o plano experimental que os laboratórios irão seguir deve ser desenvolvido pelo produtor, o qual também é o responsável pela análise dos dados, definição dos valores e incertezas e pela preparação do certificado (Guia 34 da ISO, 2000).

Por definição MR *“é 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”* (Guia 35 da ISO, 2006).

Deve ser notado que o termo MR é um nome genérico que inclui materiais certificados e não-certificados, e que homogeneidade e estabilidade são fundamentais para qualquer MR. Em contraste com a antiga definição, a nova definição estabelece que um MR pode ser qualificado para um dado uso e não servir para outros (por exemplo: um MR pode ser perfeitamente adequado para CQ, mas pode não servir para calibração) e que um MR não pode ser usado num procedimento analítico para dois diferentes propósitos ao mesmo tempo, como para calibração e CQ. Porém, um MR pode ser utilizado para avaliar a confiabilidade de um procedimento analítico durante seu desenvolvimento e validação e depois disso, ainda pode ser usado para CQ (Emons 2006).

Material de referência certificado (MRC) é definido como *“um material de referência caracterizado por um procedimento metrologicamente válido para uma ou mais propriedades especificadas, acompanhado por um certificado que fornece o(s) valor(es) da(s) propriedade(s) especificada(s), sua(s) incerteza(s) associada(s) e uma declaração da rastreabilidade metrológica”* (Guia 35 da ISO, 2006).

Procedimentos metrologicamente válidos para produção e certificação de MRs são aqueles descritos nos Guias 34 e 35 da ISO. Porém, segundo Emons (2006) procedimentos descritos em outros protocolos também são válidos, desde que estes sejam fundamentados nos Guias da ISO.

Exemplos de protocolos que descrevem procedimentos metrologicamente válidos para produção e certificação de MRs, incluem os textos elaborados pela International Association of Geoanalysts (IAG) para a certificação de MRs geológicos e ambientais (Kane et al. 2003) e o protocolo publicado pela Community Bureau of Reference (BCR 1997). Além destes, a série de trabalhos de Pauwels e co-autores (1998, 1998a, 2000 e 2001), a qual descreve procedimentos

para a avaliação da homogeneidade, atribuição de valores e cálculos de incertezas também deve ser considerada.

O trabalho de Kane et al. (2003) é especialmente importante, pois contém uma releitura das recomendações gerais (*i.e.* válidas para todas as matrizes) dos Guias da ISO, as quais foram adaptadas às dificuldades encontradas na produção de MRs geológicos.

Como claramente pode ser percebido pelas definições de MR e MRC a demonstração da rastreabilidade dos valores certificados e a indicação de suas incertezas, distingue um MRC de um MR.

Atualmente existem centenas MRs das mais variadas matrizes geológicas como p. ex. de rochas, solos, sedimentos, minérios, materiais beneficiados e minerais para auxiliar em estudos geoquímicos. Porém, poucos foram caracterizados seguindo procedimentos válidos que permitem qualificá-los como MRCs. Uma razão para isso, é que os Guias 34 e 35 da ISO foram apenas recentemente publicados (os Guia 34 e 35 da ISO foram lançados em 1996 e 1985, respectivamente) e que o conceito de rastreabilidade ainda não havia sido formalizado (Kane & Potts 2002).

Como resultado, poucos MRs são realmente adequados aos pretendidos usos, quando os requisitos metrológicos modernos são considerados (Kane et al. 2003). Os principais problemas encontrados incluem valores de referência estabelecidos de maneira inadequada, não indicação das incertezas e incertezas muito grandes para um pretendido uso. Por isso, alguns autores (*e.g.* Pretorius et al. 2006) sugerem que os valores de referência e suas incertezas sejam periodicamente revisados e atualizados conforme a instrumentação analítica é aperfeiçoada.

Tipicamente, a certificação de novos MRs justifica-se pela contínua necessidade de reposição dos MRs exauridos ou para a complementação quando alguma matriz ainda não é adequadamente representada.

A complementação é necessária, pois análises de um MR (de uma dada matriz) não podem ser usadas para avaliar a performance de um método que é empregado para amostras de outra matriz (Guia 33 da ISO, 1994). Além disso, nenhum método analítico empregado para análise de matrizes complexas, como as geológicas, é capaz de gerar resultados satisfatórios sem utilizar MRs, seja para demonstrar sua exatidão ou para a construção de curvas analíticas (Govil & Narayana 1999). Esta contínua necessidade por MRs, que devem ser tão diversos quanto às amostras analisadas, resulta numa demanda que é maior do que os estoques atualmente

disponíveis de MRCs (Dybczyński et al. 2004). Por isso, novos MRCs devem ser constantemente preparados.

Os primeiros registros da produção de MRs de rochas no Brasil datam da década de 1970 quando o Prof. Pedro Sampaio Linhares, da Universidade Federal da Bahia, iniciou a preparação de dois MRs, basalto (BB-1) e granito (GB-1) (Linhares & Barbosa 1982 e Linhares 1987). Infelizmente essas amostras foram preparadas em quantidade relativamente pequena ( $\leq 10$  kg) e a sua caracterização não atende aos requisitos de um MR.

O Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) desde a década de 1980 atua no desenvolvimento e certificação de MRs geoquímicos de minérios utilizando programas interlaboratoriais para a caracterização, mas ainda são poucos os MRCs disponíveis.

O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) observando a necessidade crescente por MRs, já preparou e comercializa mais de 100 MRCs, principalmente de matérias-primas minerais e ligas metálicas usadas em laboratórios do setor industrial.

Diferentemente dos setores mineral e industrial, para os quais já existem MRCs nacionais, os laboratórios de geoquímica analítica, especialmente os envolvidos com análises de rochas, ressentem-se da ausência de MRCs preparados e distribuídos no Brasil, e têm que recorrer aos internacionais para suas necessidades, os quais são relativamente caros e disponibilizados em pequenas porções.

Devido à carência de MRCs geológicos produzidos no Brasil, um projeto colaborativo entre pesquisadores das Universidades Estaduais de Campinas (UNICAMP) e Júlio de Mesquita Filho (UNESP, Rio Claro), os Serviços Geológicos do Brasil (CPRM) e dos Estados Unidos (USGS) e a IAG foi iniciado em 2004 com o objetivo de produzir dois MRCs de rochas. A certificação do primeiro deles, chamado BRP-1 (Basalto de Ribeirão Preto) é o objetivo principal deste trabalho.

Esta dissertação descreve a coleta, preparação, testes de homogeneidade e certificação de BRP-1, em total acordo às recomendações dos Guias da ISO 34 (2000) e 35 (2006) e das considerações de Kane et al. (2003).

## **2 – Preparação e certificação de materiais de referência**

Muitas instituições como o NIST, USGS, Japan Geological Survey (GSJ), Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT, França) e Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, França) já prepararam diversos MRs de matrizes geológicas. Apesar destas instituições adotarem procedimentos próprios de preparação, as etapas desenvolvidas por elas são basicamente as mesmas.

A preparação de um MR de rocha envolve a escolha e coleta de uma amostra, a qual é fragmentada, moída, homogeneizada, dividida em frascos, testada quanto à homogeneidade, e caracterizada para a indicação de seus valores de referência e incertezas. Kane et al. (2003) recomendam que mais de 150 kg de amostra sejam coletados, pois de 20 a 30 % podem ser perdidos ou descartados antes de se obter o material na forma de pó.

A homogeneidade é uma característica crucial para qualquer MR, por isso, ao se preparar o material cuidados especiais devem ser tomados para que o pó obtido seja o mais homogêneo possível.

A heterogeneidade natural de uma rocha - devida à presença de diversas fases minerais com texturas distintas - pode ser reduzida moendo-se o material até este adquirir granulometria adequada para análise. A moagem ainda apresenta a vantagem de permitir que minerais refratários sejam mais facilmente decompostos (Govindaraju 1982). Por outro lado, a moagem excessiva deve ser evitada, uma vez que pode (1) oxidar o material, (2) contaminá-lo pelo desgaste do equipamento de moagem e (3) torná-lo mais higroscópico, o que dificulta sua pesagem quando seco, pois este pode rapidamente reabsorver umidade do ar (BCR 1997).

Materiais de referência de matrizes geológicas são disponibilizados sob a forma de pó, do qual mais que 95 % (m/m) geralmente é menor que 75  $\mu\text{m}$  (< 200 mesh). Esta granulometria é amplamente empregada por permitir que pequenas alíquotas do material sejam representativas, além de ser um tamanho de partícula em que os efeitos prejudiciais da moagem excessiva ainda são mínimos (Kane 1992).

Depois da moagem, o material é homogeneizado por rolamento ou tombamento em equipamento de homogeneização, e em seguida é acondicionado em frascos. A divisão deve ser conduzida em equipamentos que conservem a homogeneidade do material, isto é, em equipamentos que não promovam a segregação das diferentes fases minerais. Para tal, os divisores rotatórios são os mais eficientes (Johnson 1991).

Apesar de todos estes cuidados, eles não garantem que a composição química de todos os frascos produzidos seja idêntica. Para demonstrar que não existem diferenças significativas entre o conteúdo os diversos frascos um número representativo destes é tomado para testes preliminares de homogeneidade (Linsinger et al. 2001).

O número de frascos investigados deve ser suficientemente amplo para que o teste seja capaz de detectar qualquer heterogeneidade no material. Segundo Kane & Potts (1999) para um lote “infinitamente amplo”, ou seja, que contém 250 ou mais frascos de um MR, é necessário que mais de 12 unidades sejam analisadas. Petrov et al. (2003) ao avaliar a homogeneidade de GBPg-1 (Granada biotita plagioclásio gnaiss) analisou 20 unidades do material. Segundo Petrov et al. (2003) este número de frascos é suficiente para fornecer quantidade adequada de graus de liberdade para o teste de homogeneidade quando muitas unidades (de 2000 a 3000 frascos) são produzidas.

Além da quantidade de frascos usados no teste de homogeneidade, a forma com que estes são escolhidos também é importante. A amostragem pode ser randômica ou estratificada. Na primeira, os frascos a serem analisados são retirados aleatoriamente, através de um sorteio, enquanto na amostragem estratificada o lote é dividido em sub-lotes com quantidades iguais de frascos, e de cada sub-lote uma ou mais unidades são tomadas de forma aleatória. A amostragem estratificada é a mais usada, pois garante que os frascos escolhidos são igualmente distribuídos sobre todo lote produzido.

Idealmente a homogeneidade entre frascos deve ser avaliada para todos os elementos que se pretende certificar. Neste sentido, técnicas multi-elementares de alta precisão como espectrometria de fluorescência de raios X com sistema dispersivo em comprimento de onda (WDXRF) e a espectrometria de massas com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-MS) são as mais indicadas, pois permitem que vários elementos tenham sua homogeneidade eficientemente avaliada (Kane & Potts 1999).

Em complemento à avaliação da homogeneidade entre frascos, o teste de homogeneidade dentro do frasco também deve ser realizado. Este teste visa estabelecer a menor alíquota do material que é capaz de representar toda composição a ser certificada, ou seja, a menor porção do material que deve ser analisada para que os valores de referência e incertezas permaneçam válidos. Dada à sua importância, a massa mínima deve ser informada no certificado.

Caso o material não apresente a homogeneidade desejada ele deve ser reprocessado. Se ainda assim a homogeneidade requerida não for obtida, o material é descartado e uma nova amostra processada.

A caracterização só é iniciada depois de se demonstrar que o material é suficientemente homogêneo. É durante a caracterização que se obtém os dados a serem usados na certificação. Para MRs geológicos estes dados referem-se às concentrações totais de elementos maiores, menores e do maior número possível de elementos-traço, podendo também incluir razões isotópicas (*e.g.*  $Pb^{206}/Pb^{204}$ ).

Como os valores de referência devem ser independentes com relação a técnicas analíticas, estes devem ser derivados a partir de dados obtidos por duas ou mais técnicas (Guia 35 da ISO, 1989). Neste sentido, programas de caracterização com a participação de diversos laboratórios e, conseqüentemente, diferentes técnicas analíticas são os mais aptos a fornecer grandes volumes de dados para a certificação. Segundo Roelandts (1991) é esperado que os valores de referência calculados com dados de programas interlaboratoriais sejam livres de erros sistemáticos devido à independência de instrumentos e calibrações usadas em sua obtenção.

O sucesso deste tipo de certificação depende da identificação de laboratórios apropriadamente competentes para fornecer dados de acordo com as metas de certificação (Ulberth 2006). Figuras de mérito que podem ser usadas para a seleção dos melhores laboratórios incluem a participação em outras certificações, performance em testes de proficiência, acreditação do laboratório e publicações na literatura especializada (Kane et al. 2003).

A certificação de um MR pode ser definida como a integração do programa de caracterização com os testes de homogeneidade e de estabilidade, que resulta na indicação dos valores de referência, das respectivas incertezas e no estabelecimento de sua rastreabilidade (van der Veen et al. 2001).

Para que um MR possa ser usado em calibrações ou para testar a performance de métodos analíticos seus valores de referência devem ser rastreáveis a unidades e/ou referências apropriadas. O International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM 2003) define rastreabilidade como a *“propriedade do resultado de uma medição ou do valor de um padrão estar relacionado a referências declaradas, geralmente a padrões nacionais ou internacionais, através de uma cadeia contínua de comparações, todas com incertezas estabelecidas”*.

Para MRCs, a demonstração da rastreabilidade objetiva o estabelecimento de uma sólida ligação entre os valores certificados e valores internacionalmente reconhecidos como as unidades base do International System of Units (SI), ou a valores de outros MRCs (Guia 35 da ISO, 2006).

A calibração é o processo fundamental para o estabelecimento da rastreabilidade. Frequentemente, instrumentos analíticos são calibrados com padrões sintéticos, os quais possuem valores rastreáveis a outros padrões ou às unidades do SI. Portanto todos os resultados destas medições são diretamente rastreáveis aos valores do material usado na calibração e indiretamente rastreáveis às referências dos padrões usados na calibração (EURACHEM/CITAC 2003).

A calibração apenas fornece rastreabilidade dos resultados desta parte do procedimento. No entanto, também é necessário estabelecer rastreabilidade para os resultados das operações anteriores à quantificação, tais como a manipulação e decomposição da amostra.

Etapas de transformação da amostra, como a decomposição química, levam os analitos de um estado físico-químico para outro. Por isso, quebram a cadeia de rastreabilidade. Estas etapas podem apenas ser comparadas com uma referência ou entre elas (Guia 35 da ISO, 2006). Além disso, erros durante a preparação da amostra (como decomposição incompleta), transferência não quantitativa, erros na calibração do instrumento, efeitos matriz, presença de interferentes e/ou de contaminantes podem conduzir a obtenção de resultados inexatos. Portanto, mesmo que os resultados sejam rastreáveis isto não significa necessariamente que estes sejam exatos.

Na prática, a melhor maneira de se estabelecer a rastreabilidade de resultados analíticos obtidos para uma amostra é analisando-se simultaneamente um ou mais MR. Neste caso, a análise simultânea de pelo ao menos um MR permite que se estabeleça uma ligação, relativa a todo o procedimento analítico desde a preparação da amostra até a determinação instrumental, que une todos os pontos falhos na cadeia de rastreabilidade (Kane & Potts 2002). E se os resultados obtidos para o MR concordarem com os valores de referência fica demonstrada a exatidão e a efetiva rastreabilidade dos resultados obtidos.

A exatidão e rastreabilidade dos resultados de um laboratório que contribui para a caracterização de um novo MR podem ser demonstradas seguindo este procedimento. Para tal, cada laboratório deve receber e analisar, simultaneamente, o material candidato a MR e um MRC com valores apropriadamente estabelecidos, utilizando o mesmo procedimento analítico para ambos. Se os dados obtidos para o MRC coincidirem com o intervalo valor certificado  $\pm$  sua incerteza é demonstrado que o método analítico, utilizado pelo laboratório, produz resultados

apropriadamente exatos para a certificação do novo MR. Neste caso, os valores do novo MR serem rastreáveis aos valores do MRC (EURACHEM/CITAC 2003).

Para que este procedimento seja válido é necessário que o MRC (usado como amostra de controle de qualidade - QC) e o candidato a MR possuam matrizes e concentração dos analitos semelhantes. E que a identidade do MRC não seja revelada aos laboratórios participantes da caracterização para garantir a idoneidade da demonstração.

O número de participantes da caracterização deve ser suficientemente amplo para permitir que os dados sejam processados de modo significativo. O Guia 35 da ISO (2006) requer que valores de referência ou certificados sejam derivados a partir de dados fornecidos por no mínimo dez laboratórios, uma vez que com este volume de dados técnicas para identificação de *outliers* podem ser aplicadas e o desejado nível de incerteza alcançado. Já o Protocolo proposto pela Community Bureau of Reference (BCR 1997) recomenda que valores certificados sejam derivados a partir de seis ou mais conjuntos de dados obtidos em laboratórios especializados para as análises em questão.

Como não existe consenso sobre qual o número mínimo de dados que devem ser considerados para se derivar valores certificados, diferentes critérios de certificação vêm sendo adotados. Por exemplo: Tong et al. (2005) na certificação do MR de basalto BEM; Yan et al. (1998) na certificação de 7 MRs destinados a análises de elementos do grupo da platina; e em Kane (2004) na certificação de OU-6 (MR de ardósia), estabeleceram valores certificados com dados obtidos por no mínimo seis, sete e dez laboratórios, respectivamente, desde que incluíssem dados de duas técnicas analíticas.

Para que um MR seja adequado a um dado uso, como avaliar o desempenho de métodos analíticos, este MR deve possuir incertezas menores do que as dos métodos em questão (Johnson 1991). Uriano & Gravatt (1977) sugeriram que as incertezas dos valores de referência sejam de três a dez vezes menores que a incerteza, tipicamente, obtida pelos laboratórios para um analito numa dada concentração. Kane (2004), admitindo a expressão de Horwitz (Horwitz & Albert 1995) como uma boa estimativa da incerteza tipicamente obtida, propôs como meta de certificação que as incertezas expandidas de OU-6 fossem menores que um terço da precisão calculada pela função de Horwitz, o que foi alcançado para a maioria dos analitos. Em outras palavras, a incerteza certificada deve ser a menor possível, ou pelo ao menos, menor que a incerteza obtida nos métodos analíticos para os quais o MR é destinado (De Bièvre 2006).

Os dados de caracterização além de serem usados para o cálculo dos valores de referência, também podem ser utilizados num novo teste de homogeneidade entre frascos, em particular para os elementos que não foram avaliados no teste preliminar de homogeneidade. Qualquer heterogeneidade encontrada nestes testes, seja ela significativa ou não, deverá ser considerada no cálculo das incertezas conforme estabelecido pelo “*Guia para a Expressão da Incerteza de Medições*” (GUM 2000).

A incerteza final de um MR deve incluir todos os componentes que significativamente contribuem para a incerteza do valor de referência, como incerteza ao se estimar o valor de referência (incerteza da média), além de componentes obtidos em testes de homogeneidade e estabilidade. Para o cálculo da incerteza combinada, a *lei de propagação de erros* especifica que cada componente da incerteza total deve ser estimado separadamente como incerteza padrão, e combinado aplicando-se a raiz quadrada a soma dos quadrados de cada componente (VIM 2003).

A Equação 1 mostra como a incerteza padrão combinada ( $u_{combinada}$ ) pode ser estimada. Sendo,  $s^2_{média/p}$  a incerteza padrão associada ao valor de referência (tipicamente chamada de incerteza padrão de caracterização, sendo  $p$  o número de laboratórios participantes da caracterização), a qual reflete a incerteza ao se estimar a real concentração do analito;  $s^2_{bias}$  é a incerteza associada a diferenças entre médias calculadas com dados de técnicas analíticas diferentes;  $s^2_{heterogeneidade}$  é a incerteza devida às diferenças de concentração entre os frascos do material;  $s^2_{estabilidade}$  é a incerteza devida à estabilidade do material.

Assumindo a independência destas variáveis, a incerteza padrão combinada de um MR pode ser expressa como:

$$u_{combinada} = (s^2_{média/p} + s^2_{bias} + s^2_{heterogeneidade} + s^2_{estabilidade})^{1/2} \quad \text{Eq. (1)}$$

A incerteza final ( $U$ ) é dada pela expansão da incerteza combinada ( $U = K.u$ ), geralmente um fator de abrangência ( $k = 2$ ) para 5% de significância é usado.

Apesar da produção de BRP-1 ter sido conduzida sem acreditação formal para a produção de um MRC, ele pode ser definido como tal, pois sua certificação foi conduzida conforme recomendado pelos Guias 34 e 35 da ISO.

### 3 - Metas de certificação / Objetivos

Para que uma instituição possa emitir um certificado, isto é, atuar como um *orgão certificador*, o produtor deve demonstrar que é competente para realizar todas as etapas relativas ao programa de certificação, listadas na introdução.

Estas etapas, previstas no Guia 34 da ISO (2000) devem ser empreendidas em todos os programas de certificação. Porém, cada MR exige metas específicas de certificação. Para BRP-1, as metas de certificação são:

- Promover a caracterização de material através de um programa interlaboratorial, com participantes pré-qualificados. Para isto, o registro de performance no Teste de Proficiência realizado pela IAG (GeoPT™) foi usado como indicador de competência. A identificação e convite dos laboratórios com as melhores condições analíticas foram realizados pelo Dr. Philip J. Potts e Jane S. Kane (IAG). Simultaneamente, laboratórios nacionais envolvidos com análises de rochas também foram convidados a participar, nestes casos não houve pré-qualificação.
- Atribuir valores de referência (concentrações totais) para os elementos maiores, menores ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ , e  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e para o maior número possível de elementos-traço (em especial: Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Eu, Er, Ga, Hf, Ho, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn e Zr) com incertezas de até um terço das calculadas pela função de Horwitz (Horwitz & Albert 1995) .

O objetivo principal deste trabalho é a certificação de BRP-1 em conformidade às recomendações do Guia 34 e 35 da ISO, além das considerações do Protocolo proposto pela IAG para certificação de MR geológicos e ambientais (Kane et al. 2003).

## 4 – Materiais e métodos

### 4.1 – Coleta, descrição e preparação de BRP-1

O material BRP-1 (Basalto de Ribeirão Preto) foi preparado a partir de uma amostra de basalto coletada (180 kg) em março de 2004 no município de Ribeirão Preto-SP.

O ponto amostral de BRP-1 foi indicado pelo Prof. Dr. Antonio José Ranalli Nardy (UNESP), pois amostras deste basalto já haviam sido coletadas para a preparação de um MR interno. O uso deste basalto como MR interno permitiu que se conhecesse sua composição química aproximada e outras propriedades como a ausência de minerais refratários e seu baixo grau de cristalinidade.

As principais características da amostra coleta são apresentadas abaixo, a frente são listadas as justificativas que motivaram sua escolha:

<b>Características</b>	<b>Justificativas</b>
Elevada concentração de TiO <sub>2</sub> e de elementos-traço como Sr, Zr, Ba e Y	▶ Permite a produção de um MR diferenciado dos já existentes
Textura fina e homogênea, livre de fenocristais ou amídalas	▶ Confere homogeneidade ao material
Baixa concentração de S	▶ Favorece estabilidade a médio e longo prazo
Material (pó) pouco higroscópico	▶ Facilita a secagem do material

Com 3 diferentes fragmentos do material foram preparadas lâminas delgadas para descrição da mineralogia da amostra.

- ✓ Ao microscópio ótico, confirmou-se que se trata de um basalto. Constituído principalmente (aprox. 55%) por micrólitos (< 0,8mm) de plagioclásio (labradorita e bytownita), com geminação polissintética característica e distribuídos aleatoriamente. Os espaços entre os plagioclásios são ocupados por grãos arredondados ou isométricos de clinopiroxênio, tipo augita (aprox. 20 %), ou aglomerações deste mineral.
- ✓ A olivina (aprox. 5%) aparece parcial ou totalmente substituída por minerais do grupo da serpentina de coloração verde. É possível reconhecer a olivina original pela presença de restos do mineral dentro das formas cristalinas. Grande parte dos interstícios entre

os diferentes minerais supracitados é ocupada por vidro vulcânico (aprox. 10%) de composição basáltica e tonalidade marron, às vezes, com finas agulhas de anfibólio.

- ✓ Há diminutos e escassos cristais idiomórficos (hexagonais) de apatita (<1%), dispersos pela massa mineral. Os opacos são representados por abundantes cristais euédricos de magnetita (aprox. 10%), ilmenita (aprox. 2%) e por grãos minúsculos e escassos de pirita (<0.5%).

No Instituto de Geociências a amostra foi fragmentada ( $\leq 5$  cm) em prensa hidráulica. Nesta etapa foram removidas pequenas camadas de material intemperizado.

Em seguida o material (150 kg) foi enviado ao USGS, em Denver (USA), onde foi britado e pulverizado em moinho de bolas revestido com alumina cerâmica, até mais que mais que 98 % do material ficasse menor que 75  $\mu\text{m}$ . Todo o pó foi homogeneizado em único lote utilizando misturador em V por 24 horas, e depois dividido em mesa rotatória, resultando em 1920 frascos com aproximadamente 55 g do material. O procedimento de preparação de BRP-1 foi realizado à semelhança do normalmente empregado aos MRs litogeoquímicos distribuídos pelo USGS (Wilson 1997).

Segundo Kane & Potts (1999), o consumo de um MR varia de 50 a 100 frascos por ano. Considerando-se um consumo elevado (100 frascos/ano) e descontando-se 120 frascos consumidos em testes de homogeneidade e para caracterização (dos 1920 produzidos), estima-se que o material BRP-1 fique disponível por no mínimo 18 anos.

Para demonstrar que BRP-1 é adequadamente homogêneo para ser usado como MR, sua homogeneidade entre frascos foi testada.

#### **4.2 - Avaliação preliminar da homogeneidade entre frascos**

A homogeneidade é uma das mais importantes características de MRs. Ela é definida como o grau com que uma propriedade é aleatoriamente distribuída pelo material. Isto significa que, diferentes alíquotas de um material têm a mesma composição química apenas dentro de certos limites de confiança (Kratochvil et al. 1984).

MRs preparados a partir de amostras de rochas, sedimentos ou solos, mesmo quando finamente moídos ainda são heterogêneos em alguma escala, em relação a um ou mais constituintes. Entretanto, o importante é que esta heterogeneidade seja pequena de modo a não afetar seu uso levando em consideração o critério de adequação ao uso (Kane & Potts 2001).

O teste de homogeneidade entre frascos que é realizado antes de se iniciar a caracterização química do MR é apenas um teste preliminar de homogeneidade. Este teste objetiva assegurar que a preparação da amostra (isto é, a cominuição, homogeneização e divisão em frascos) foi realizada de modo satisfatório e que o material é, por isso, suficientemente homogêneo.

A avaliação preliminar da homogeneidade entre frascos é feita com análise de duas alíquotas tomadas de  $m$  frascos aleatoriamente selecionados. Em seguida, os elementos de interesse são determinados e os resultados avaliados por análise de variância (ANOVA).

Porém, este tipo de avaliação pode conduzir a conclusões errôneas em duas situações. Se o método analítico usado for pouco preciso, possíveis heterogeneidades não são detectadas e o teste indicará que o material é homogêneo. Por outro lado, se o método analítico é bastante preciso, o teste indicará que o material é heterogêneo, pois qualquer pequena diferença entre a composição dos frascos produzirá um resultado significativo de heterogeneidade.

Com base nisso, um teste mais adequado para avaliar a homogeneidade de MRs foi proposto por Fearn & Thompson (2001), chamado de “homogeneidade suficiente”.

Neste teste, diferentemente do realizado por ANOVA, é imposto um limite à precisão analítica ( $s_{an}$ ), a qual, não pode exceder 50 % da precisão estimada pela função de Horwitz ( $s_p$ ), ou seja, a razão  $s_{an}/s_p \leq 0,5$ . Esta condição garante que o método analítico usado seja adequadamente preciso para detectar qualquer heterogeneidade do material.

E para eliminar o problema gerado por alta precisão analítica, o teste introduz um fator de heterogeneidade aceitável ( $s_{all}^2$ ) no cálculo do valor máximo do teste ( $V_{max} = F_1 * s_{all}^2 + F_2 * s_{an}^2$ , sendo as constantes  $F_1$  e  $F_2$  obtidas em tabelas de  $\chi^2$ ).

O valor máximo do teste ( $V_{max}$ ) discrimina entre analitos homogêneos e heterogêneos. Se a estimativa de heterogeneidade entre frascos ( $s_{sam}^2$ ) for menor que o  $V_{max}$ , então o material é suficientemente homogêneo. No caso contrário,  $s_{sam}^2 > V_{max}$  o material não apresenta a homogeneidade desejada.

Os valores de  $s_{an}^2$  e de  $s_{sam}^2$  são mesmos que os obtidos utilizando-se ANOVA de fator único com os dados agrupados por frascos, em que  $s_{an}^2$  é o quadrado médio dentro dos frascos ou de erro ( $MS_{dentro\ do\ frasco}$ ) e  $s_{total}^2$  e o quadrado médio entre frascos ( $MS_{entre\ frascos}$ ).

Devido a melhor performance do teste de homogeneidade suficiente, em relação ao tradicional, ele foi incorporado ao “The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories” (Thompson et al. 2006) e foi também adotado pela

IAG para avaliar a homogeneidade das amostras usadas em seus testes de proficiência (GeoPT™ 2002).

Para avaliar a homogeneidade do maior número possível de elementos várias alíquotas (pastilhas prensadas e discos de vidro) de BRP-1 foram analisadas em espectrômetro de fluorescência de raios X (WDXRF). Esta técnica analítica é capaz de fornecer resultados com a precisão requerida pelo teste para elementos maiores, menores e para vários elementos-traço freqüentemente determinados em matrizes silicáticas. Esta técnica apresenta a vantagem de não requerer a dissolução da amostra, um aspecto que poderia prejudicar a precisão analítica, especialmente para os elementos presentes em minerais refratários.

#### **4.2.1 – Preparação dos discos e pastilhas e análise por WDXRF**

O teste preliminar de homogeneidade foi realizado em 20 frascos do material, selecionados por amostragem estratificada tomando-se 1 frasco a cada 100 produzidos. Este número de frascos foi determinado com base na recomendação de Thompson et al. (2006), a qual especifica que mais que dez unidades devem ser analisadas para fornecer um número adequado de graus de liberdade para o teste.

A quantidade de unidades selecionadas obedeceu a um balanço entre o número de graus de liberdade para um teste com alta representatividade e o custo das análises.

Destes 20 frascos foram preparadas 40 pastilhas prensadas e 40 discos de vidro (2 por frasco). Como diferentes alíquotas de cada frasco foram tomadas e individualmente transformadas e analisadas a variância entre frascos refere-se a heterogeneidade entre frascos e a variância analítica ou variância dentro dos frasco inclui as incertezas de medição, transformação e de sub-amostragem. Segundo o Guia 35 da ISO (2006), esta é a situação ideal para se obter uma correta estimativa da heterogeneidade do material.

As análises foram realizadas em espectrômetro WDXRF (PW 2404 - PanAnalytical, Holanda). A fluorescência de raios X (XRF) foi escolhida por ser uma técnica analítica multielementar que possui, para muitos elementos, a precisão requerida pelo teste de homogeneidade suficiente. A XRF é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pela amostra, após excitação pela fonte primária (tubo de raios X). Nas amostras a quantificação é realizada pela comparação com as intensidades obtidas em MRs usados para calibração do instrumento, correção de efeitos de absorção e realce inter-elementares.

Elementos maiores, menores e traços (Ba, Ce, Cr, Cu, Ga, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sr, V, Y, Zn e Zr) foram determinados pelo método descrito por Vendemiato & Enzweiler (2001), com pequenas modificações. A exatidão dos resultados foi confirmada pela análise de dois materiais de referência certificados WS-E (dolerito, SARM, França) e BCR-2 (basalto, USGS).

As pastilhas foram preparadas pela mistura de 9 g de amostra com 1,5 g de aglutinante (Hoeschst, Alemanha) por cinco minutos em agitador (Spex, USA). A mistura foi prensada a 119 MPa por 60 segundos em prensa semi-automática (HTP 40, Herzog, Alemanha). As pastilhas de 40 mm de diâmetro, 4 mm de espessura, possuem densidade de aproximadamente 2,1 g/cm<sup>3</sup>.

Os discos de vidro foram preparados pela fusão de 1 g de amostra calcinada com 6 g de fundente LiBO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 50:50 (Claisse, Canadá), em cadinhos e moldes de Pt-Au em equipamento de fusão (Fluxy, Claisse, Canadá). A perda ao fogo (PF) foi medida aquecendo-se 4 g de amostra seca a 1000°C em cadinhos de porcelana, pré-calcinados, por 90 minutos.

#### **4.3 – Teste de homogeneidade dentro do frasco**

A precisão na determinação de um analito depende da precisão instrumental, da quantidade analisada e da habilidade do analista na preparação da amostra. O resultado (valor) mais provável não é independente da porção analisada. Isto é especialmente verdade para elementos-traço que podem ser encontrados em minerais isolados. A chance de tais minerais estarem presentes em uma alíquota diminui com a redução do tamanho da alíquota, mesmo quando a amostra esta sob a forma de um pó bem fino (Ingamells & Switzer 1973). Isto tem consequências diretas sobre a menor porção representativa de um MR, isto é, a sua massa mínima.

A maioria dos certificados de MRs geológicos recomenda que alíquotas maiores que 100 mg sejam analisadas para que os valores certificados e incertezas permaneçam válidos. Porém, são poucos os MR que têm sua massa mínima determinada em um estudo específico, chamado de teste de homogeneidade dentro do frasco (Pauwels et al. 1998, Linsinger et al. 2001).

Segundo Kempnaers et al. (2000), os produtores de MRs recomendam uma massa mínima conservadora, a qual é muito maior do que a massa mínima estimada quando a heterogeneidade dentro do frasco é propriamente investigada.

Diferentemente dos MR geológicos, a determinação da massa mínima é ponto obrigatório para outros materiais, como aqueles preparados a partir de matrizes biológicas (p.ex. algas, líquens e folhas de tabaco).

Estes MRs biológicos são preparados sob a forma de pó fino, porém com tamanho médio de partícula menor (geralmente  $< 20 \mu\text{m}$ ) do que o empregado em matrizes geológicas. Isto permite que alíquotas menores que 10 mg sejam homogêneas e representativas de todos os analitos certificados (Zeisler 1998, Rossbach et al. 1998, Rossbach & Grobecker 1999, Dybczyński et al. 2000, Friese et al. 2001). A maioria dos MRs biológicos tem sua massa mínima inferida com análises de porções de 1mg ou menores, os resultados destas porções são avaliados segundo a metodologia desenvolvida por Kurfürst et al. (1984), utilizando-se Fatores Relativos de Homogeneidade. Dificuldades similares às encontradas para amostras geológicas ocorrem com matrizes biológicas para se indicar alíquotas ainda menores como homogêneas, pois assim, como em rochas, solos e sedimentos certos elementos tendem a se concentrar em partes específicas destes materiais.

A indicação da massa mínima para MRs de rochas é desejável, uma vez que, muitas técnicas analíticas podem empregar massas menores do que 100 mg. Mas estes casos, em princípio, não há MR geológicos disponíveis (Dybczyński et al. 2002). Por isso, a massa mínima deve ser determinada.

Técnicas micro-analíticas em que amostras sólidas são diretamente analisadas são mais apropriadas para se medir a distribuição dos analitos entre pequenas porções do material, do que técnicas que requerem a dissolução da amostra (Rossbach & Zeiler 2003). Por isso, a microfluorescência de raios X com fonte síncrotron ( $\mu\text{-SXRF}$ ) foi utilizada para o teste de homogeneidade dentro frasco.

Adicionalmente, a  $\mu\text{-SXRF}$  é uma técnica multielementar capaz de produzir informação a partir de pequenas porções de amostras sólidas. A qual permite uma medida quantitativa da heterogeneidade de vários analitos, sem a necessidade de laboriosos procedimentos de preparação/dissolução da amostra (Lankosz et al. 2004).

#### **4.3.1 – Critério de homogeneidade para teste dentro do frasco**

Em princípio, qualquer método analítico que empregue alíquotas de 1 mg ou menores é adequado para obtenção de dados para se estimar a massa mínima (Pauwels et al. 1998). Porém, uma característica essencial é a alta repetibilidade (VIM 2003). Em análises por  $\mu\text{-SXRF}$ , o tempo de contagem pode ser aumentado para se obter a precisão instrumental apropriada e o

diâmetro do feixe de raios X ajustado para permitir que medidas em diferentes pontos da amostra sejam realizadas.

Kempenaers et al. (2000 e 2003) descrevem um procedimento para avaliar a homogeneidade de amostras sólidas com  $\mu$ -SXRF. Neste procedimento, a amostra deve ser preparada de maneira adequada e as medidas realizadas sob condições idênticas.

No método descrito em Kempenaers et al. (2000), inicialmente diversos pontos da amostra são analisados para se determinar a variância total ( $s^2_{total}$ ) entre os pontos analisados. Em seguida, para calcular a precisão instrumental ( $s^2_{inst}$ ), medidas são repetidas num único ponto. A subtração da variância instrumental da variância total fornece a contribuição devida à heterogeneidade do material ( $s^2_{het}$ ), conforme a Equação 2.

$$s^2_{het} = s^2_{total} - s^2_{inst} \quad \text{Eq. (2)}$$

Neste trabalho, diferentemente do realizado por Kempenaers et al. (2000), o sinal analítico não foi convertido em unidades de concentração para não se introduzir o erro de calibração. Por isso, os dados destas medidas serão apresentados como intensidades, dadas em contagens por segundo (cps).

Kempenaers et al. (2000) definem a massa mínima como a menor massa analisada que produz  $s^2_{het}$ , expresso como coeficiente de variação ( $CV_{het} = 100 \cdot s_{het} / \bar{I}$ , onde  $\bar{I}$  é a intensidade média do sinal analítico), menor que 5% (isto é,  $CV_{het} \leq 5\%$ ). Para atingir este critério de homogeneidade, o  $CV_{het}$  deve ser expresso como função da massa analisada. Para tal, um procedimento de integração é aplicado, isto é, a intensidade obtida em um ponto é somada à do ponto vizinho de modo a produzir a intensidade que seria obtida se o dobro de material fosse analisado.

A integração dos dados obtidos em diferentes pontos produz uma nova estimativa de  $s^2_{total}$ , e a integração dos dados obtidos em um único ponto resulta numa nova estimativa de  $s^2_{inst}$ , ambas referentes ao dobro de material analisado. Com os novos valores, a correspondente estimativa de  $s^2_{het}$  é obtida com a Equação 2.

O procedimento de integração é repetido até se alcançar  $CV_{het} \leq 3,0\%$ , neste ponto a massa mínima ( $M$ ) é indicada. Este critério de homogeneidade mais exigente do que o empregado por Kempenaers et al. (2000), foi escolhido por ter sido obtido para alguns elementos mesmo sem a aplicação do procedimento de integração.

Kurfürst et al. (1984) desenvolveram outra maneira de se investigar a homogeneidade de materiais ao nível de miligramas, com menos cálculos e resultados mais diretos do o método de Kempnaers et al. (2000), quando visualizados na forma gráfica. Como o método de Kurfürst et al. (1984) pode servir para estimar a massa mínima, este também foi utilizado permitindo que os resultados dos dois métodos fossem comparados.

#### 4.3.2 – Estimativa da massa analisada com $\mu$ -SXRF

A porção de amostra que efetivamente contribui para o sinal analítico em técnicas de XRF é específica do elemento que está sendo determinado numa dada matriz. Isto ocorre porque a penetração dos raios X numa amostra varia de elemento para elemento, a depender das energias utilizadas para análise.

A quantidade de amostra analisada é proporcional à profundidade crítica de penetração dos raios X, ao diâmetro do feixe usado para excitar a amostra e inversamente proporcional à densidade da amostra ( $\rho$ ). Como a densidade é uma propriedade inerente ao material e o tamanho do feixe pode ser mantido constante, a massa analisada depende apenas da penetração dos raios X na amostra ( $x$ ). A Figura 1 mostra uma representação da profundidade crítica de penetração ( $x$ ) dos raios X em uma amostra de espessura ( $E$ ).

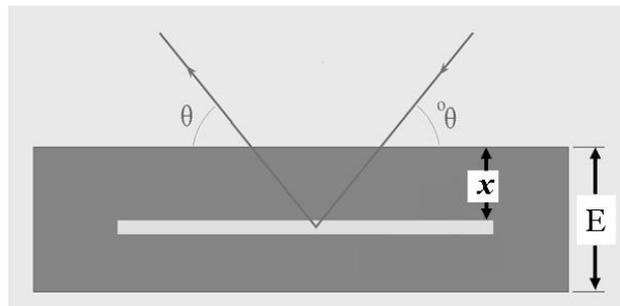


FIGURA 1 – Ilustração da profundidade crítica de penetração ( $x$ ) para uma dada energia.

Além da profundidade  $x$ , os raios X emitidos pelo analito são completamente absorvidos pelos demais constituintes da amostra. O grau da absorção depende do coeficiente de atenuação de massa ( $\mu_{s\text{amp}}$ ) da amostra para a energia considerada. Ele é calculado de acordo com a Equação 3, isto é, a soma dos produtos das concentrações (% , m/m) dos elementos maiores e menores e dos respectivos coeficientes de atenuação da massa ( $\mu_{\text{linha analisada}}$ ) para a energia na qual o elemento é determinado. A profundidade crítica da penetração ( $x$ , dada em  $\mu\text{m}$ ) é calculada pela Equação 4.

Na Equação 4, o valor 4,605 é usado para descrever 99% da penetração total. Ou seja, esta equação permite estimar a espessura de a partir da qual 99% do sinal de fluorescência é gerado (*p. ex.* para descrever 90% da profundidade real, basta substituir o 4,605 por 2,303).

$$\mu_{samp} = \Sigma [\mu_{linha\ analisada} \cdot c_i] / \text{sen } 45^\circ \quad \text{Eq. (3)}$$

$$x = 4,605 / [\rho \cdot \mu_{samp}] \quad \text{Eq. (4)}$$

Para um feixe de  $1\text{mm}^2$ , a massa analítica (em mg) é estimada pela Equação 5.

$$\text{Massa analisada} = x \cdot \rho / \text{sen } 45^\circ \quad \text{Eq. (5)}$$

A Equação 4 é uma simplificação da equação apresentada por Potts (1987), pois não considera a redução na intensidade do feixe de raios X ao penetrar na amostra. Conseqüentemente, a massa calculada pela Equação 4 é uma sobre estimativa da massa analítica real. Uma estimativa mais precisa da massa excitada deveria incluir a redução da intensidade do feixe ao penetrar na amostra além de todo o espectro de energias da fonte de raios X, o que seria um esforço desnecessário, pois a equação simplificada fornece resultados satisfatórios.

#### 4.3.3 – Preparação das pastilhas e análise por $\mu$ -SXRF

Para investigar a homogeneidade dentro do frasco foram preparadas pastilhas prensadas de BRP-1 e de outros dois materiais de referência BCR-2 (Basalto do Rio Columbia) e GSP-2 (Granodiorito Silver Plume), ambos certificados pelo USGS. As pastilhas, duas de BRP-1 e uma de cada MRC, foram confeccionadas comprimindo-se 1g do pó de cada material, sem aglutinante, em prensa hidráulica por 1 minuto a  $755\text{ kg/cm}^2$ , resultando em pastilhas de 13 mm de diâmetro por 3 mm de espessura. A densidade das pastilhas, aproximadamente  $2,5\text{ g/cm}^3$ , foi estimada com base na massa de amostra usada e nas dimensões das pastilhas após compressão.

As medidas com  $\mu$ -SXRF foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) situado em Campinas-SP. O feixe policromático de raios X, produzido pelo síncrotron, foi filtrado com película Fe-6 (posicionada entre o feixe e a amostra) antes de incidir sobre a amostra, visando reduzir o *background* gerado pelo ferro presente nas amostras.

Os raios X característicos dos constituintes da amostra foram coletados por um detector de energia dispersiva (HPGe), com tempos de contagem de 5 minutos por espectro. Cada espectro foi tratado com *software* QXAS, desenvolvido pela IAEA (International Atomic Energy Agency), para corrigir as intensidades dos analitos em relação ao *background* (Pérez et al. 1999).

Durante as análises, as pastilhas foram posicionadas a 45° em relação ao feixe incidente e as medidas realizadas ao ar (sem vácuo) com o detector posicionado a 90° em relação ao feixe incidente. Segundo Vincze et al. (1995), este arranjo permite a obtenção de espectros com ótima relação sinal/background.

A Figura 2 representa o arranjo instrumental linha de  $\mu$ -SXRF utilizada para obtenção dos dados. Na Figura 2, SR indica o caminho percorrido pela radiação síncrotron, as setas X e Y indicam as direções de movimento da amostra. A amostra também pode ser movimentada verticalmente (Z), não representada na figura.

Para análise, cada pastilha foi fixada em um suporte plástico, com fita adesiva, e colocada sobre a mesa posicionadora, a qual permitia focalizar o feixe incidente sobre a amostra. Todos os movimentos da amostra foram monitorados por imagens do microscópio.

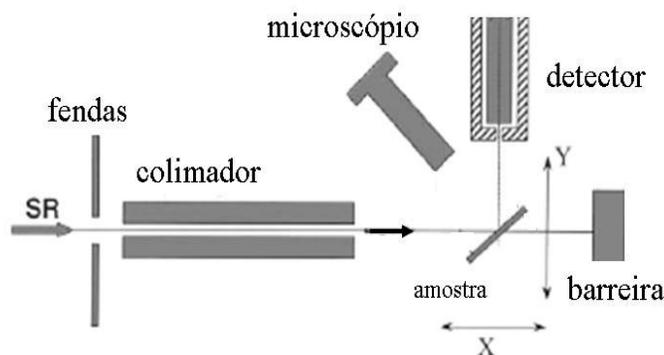


FIGURA 2 – Representação da linha de micro fluorescência de raios X utilizada no LNLS.

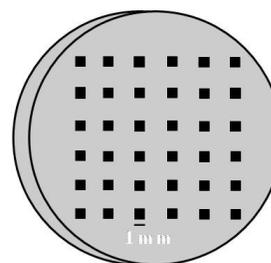


FIGURA 3 – Distribuição dos pontos analisados em cada pastilha.

Em cada pastilha foram coletados 36 espectros em diferentes pontos para se estimar a variância total. Os pontos analisados foram arranjados de modo manter uma separação de 0,1 mm entre cada ponto e seu vizinho em todas as direções. A Figura 3 ilustra o posicionamento dos pontos analisados em cada pastilha. Adicionalmente 15 espectros em um único local foram coletados para se estimar a precisão instrumental.

Em cada ponto uma área de 1 mm<sup>2</sup> na superfície da amostra foi irradiada. Este tamanho de feixe foi escolhido por permitir que porções da ordem de 1 mg fossem analisadas.

#### 4.4 – Determinação do tempo mínimo de secagem

O tempo e a temperatura de secagem de qualquer material afetam os resultados de sua análise. Para propor condições de secagem padronizadas, diferentes porções de BRP-1 foram

secas em estufa a 110° C, em intervalos crescentes de tempo (15, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 minutos). O tempo mínimo de secagem foi estabelecido quando não mais se observou alteração da massa da amostra por perda de umidade (H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>).

#### **4.5 – Indicação dos valores de referências e incertezas**

Dada a importância do tópico relativo a certificação, este será descrito e discutido separadamente no final desta dissertação.

### **5 – Resultados e discussão**

#### **5.1 – Aplicação do teste de homogeneidade suficiente**

O termo homogeneidade suficiente reconhece que apenas soluções podem ser verdadeiramente homogêneas. Na prática um MR só é suficientemente homogêneo quando o conteúdo dos seus diversos frascos não difere entre si o bastante para afetar seus usos previstos no Guia 33 “*Usos de materiais de referência certificados*” (ISO 1989).

Antes de aplicar o teste de homogeneidade aos dados obtidos por WDFRX, foi realizada a identificação de possíveis *outliers*. O que é indispensável para o sucesso de qualquer teste de homogeneidade, pois a sua presença aumenta a probabilidade do material passar no teste (Fearn & Thompson 2001).

*Outliers* são indicados por uma grande divergência entre resultados de uma amostra (Grubbs 1969). Esta diferença pode resultar de fontes não controladas de variação relativas ao procedimento analítico.

O reconhecimento dos *outliers* foi realizado com o teste Cochran, ao nível de 5% de significância. Dentre os elementos determinados por WDFRX, somente um *outlier* foi identificado, especificamente entre os dados de Nb, conforme ilustra a Figura 4. Porém ao invés de proceder com a remoção deste dado, uma nova determinação dos elementos-traço foi realizada com um novo detector, após recalibração do instrumento com diversos MRs e MRCs de rochas, como descrito em Vendemiatto & Enzweiler (2001). Os novos dados além de não conterem *outliers*, possuem uma menor incerteza entre duplicatas.

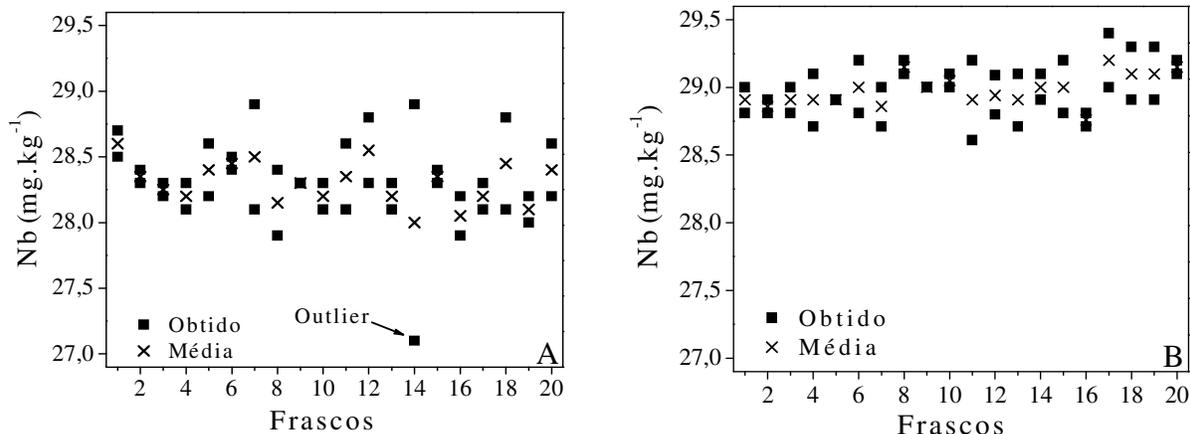


FIGURA 4 - Dados de nióbio em BRP-1, (A) contendo *outlier* e (B) após nova análise das mesmas pastilhas, sem *outlier*.

Abaixo é exemplificada aplicação do teste de homogeneidade suficiente com os dados de cobre. Na segunda coluna da Tabela 1 encontram-se os resultados obtidos nas duplicatas dos 20 frascos testados, nas demais colunas da Tabela 1 são apresentados os quadrados das diferenças entre duplicatas ( $D_i^2$ ), as somas das duplicatas ( $S_i$ ) e os quadrados das diferenças entre a soma e o seu valor médio ( $\bar{S}$ ). Os demais cálculos encontram-se abaixo da Tabela 1.

No item (a), a variância analítica ( $s_{an}^2$ ) é obtida dividindo-se a somatório dos quadrados das diferenças entre os resultados de duplicatas por  $2 \cdot m$ , sendo  $m$  o número de frascos. Em (b) obtém-se a precisão analítica na forma de desvio padrão, em (c) este valor é dividido pela precisão calculada a partir da função de Horwitz. O resultado de 0,17 para a razão  $s_{an}/s_p$  indica que para o cobre o método analítico é suficientemente preciso para a realização do teste de homogeneidade.

O componente de heterogeneidade aceitável ( $s_{all}^2$ ) é calculado em (f) e é considerado para o cálculo do valor máximo do teste em (g).

A variância entre frascos, ou heterogeneidade ( $s_{sam}^2$ ) é estimada no item (e), subtraindo-se a variância analítica da variância total, calculada no item (d). Para o cobre a  $s_{sam}^2$  é 1,17 enquanto que o valor máximo permitido pelo teste de homogeneidade, calculado em (g), é  $V_{max} = 20,8$ . Como  $s_{sam}^2 < V_{max}$ , o teste indica que o cobre é homogeneamente distribuído entre os frascos de BRP-1.

TABELA 1 – Teste de homogeneidade entre frascos, aplicado aos dados de Cu.

Fracos	Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	D <sub>i</sub> <sup>2</sup>	Soma (S <sub>i</sub> )	(S <sub>i</sub> - $\bar{S}$ ) <sup>2</sup>
1	153,2 – 151,4	3,24	304,6	1,44
2	152,7 – 153,1	0,16	305,8	5,76
3	150,8 – 151,2	0,16	302,0	1,96
4	150,2 – 149,2	1,00	299,4	16,00
5	149,6 – 149,7	0,01	299,3	16,81
6	152,9 – 150,6	5,29	303,5	0,01
7	148,2 – 151,7	12,25	299,9	12,25
8	156,7 – 151,8	24,01	308,5	26,01
9	155,7 – 154,0	2,89	309,7	39,69
10	151,3 – 152,5	1,44	303,8	0,16
11	151,9 – 146,4	30,25	298,3	26,01
12	154,7 – 154,4	0,09	309,1	32,49
13	150,9 – 149,9	1,00	300,8	6,76
14	154,4 – 150,2	17,64	304,6	1,44
15	152,7 – 151,6	1,21	304,3	0,81
16	146,5 – 151,6	26,01	298,1	28,09
17	150,9 – 152,1	1,44	303,0	0,16
18	155,1 – 152,6	6,25	307,7	18,49
19	154,4 – 149,9	20,25	304,3	0,81
20	150,2 – 151,7	2,25	301,9	2,25
m = 20	Média = 151,7	$\Sigma D_i^2 = 156,8$	$\bar{S} = \Sigma S_i/n = 303,4$	$\Sigma(S_i - \bar{S})^2 = 237,4$

(a)  $s_{an}^2 = \Sigma D_i^2 / 2 * m = 156,8 / (2 * 20) = 3,92 \text{ mg}^2.\text{kg}^{-2}$  (variância analítica)

(b)  $s_{an} = \sqrt{s_{an}^2} = \sqrt{3,92} = 1,98 \text{ mg.kg}^{-1}$  (precisão analítica expressa como desvio padrão)

$S_p = 0,02 * c^{0,8495} = 0,02 * (151,7 * 10^{-6})^{0,8495} / 10^{-6} = 11,40 \text{ mg.kg}^{-1}$  (incerteza obtida pela função de Horwitz; sendo  $c$  a concentração de Cu expressa como fração, na qual  $1 \mu\text{g.g}^{-1}$  corresponde a  $10^{-6}$ )

(c)  $s_{an}/s_p = 1,98/11,40 = 0,17$

(d)  $s_{total}^2 = \Sigma(S_i - \hat{S})^2 / (2 * m - 2) = 237,4 / (2 * 20 - 2) = 6,25 \text{ mg}^2.\text{kg}^{-2}$  (variância total)

(e)  $s_{sam}^2 = (s_{total}^2 - s_{an}^2) / 2 = (6,25 - 3,92) / 2 = 1,17 \text{ mg}^2.\text{kg}^{-2}$  (variância entre frascos)

(f)  $s_{all}^2 = (0,3 * s_p)^2 = (0,3 * 11,40)^2 = 11,70$  (heterogeneidade aceitável)

(g)  $V_{max} = F_1 * s_{all}^2 + F_2 * s_{an}^2 = 1,59 * 11,70 + 0,57 * 3,92 = 20,8$  (valor máximo do teste)

O teste conforme exemplificado acima foi aplicado aos demais analitos, ANEXO A, os resultados são apresentados na Tabela 2. A segunda coluna da Tabela 2 contém as concentrações médias dos elementos analisados. A precisão analítica expressa pela razão  $s_{an}/s_p$  é mostrada na

terceira coluna. Todos os elementos maiores, menores e a maioria dos elementos traço apresentaram a precisão requerida ( $s_{an}/s_p \leq 0,5$ ), as exceções são Cr, Nd, Ni e Pb.

TABELA 2 – Resultados do teste de homogeneidade entre frascos.

Analito	Média	$s_{an}/s_p$	$s_{sam}^2$	$F_1 * s_{all}^2$	$F_2 * s_{an}^2$	$V_{max}$
	% (m/m)					
SiO <sub>2</sub>	50,4	0,03	0	2,83	0,01	2,84
TiO <sub>2</sub>	3,79	0,02	0	0,035	$7,9 \times 10^{-5}$	0,035
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,48	0,02	0	0,26	$3,4 \times 10^{-4}$	0,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,9	0,03	0	0,398	$2,0 \times 10^{-3}$	0,40
MnO	0,216	0,03	0	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-4}$
MgO	3,99	0,02	0	0,04	$9,4 \times 10^{-5}$	0,04
CaO	8,07	0,02	0	0,13	$3,0 \times 10^{-4}$	0,13
Na <sub>2</sub> O	2,71	0,04	0	0,02	$1,6 \times 10^{-4}$	0,02
K <sub>2</sub> O	1,52	0,04	0	0,01	$4,9 \times 10^{-5}$	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,639	0,03	0	0,002	$5,5 \times 10^{-6}$	0,002
	mg.kg <sup>-1</sup>					
Ba	576	0,11	7,50	179,5	8,7	188,2
Ce	95	0,41	0	8,3	5,7	14,0
Cr	17	0,59	0,53	0,4	0,6	1,0
Cu	152	0,17	1,17	18,6	2,2	20,8
Ga	24	0,47	0	0,8	2,1	2,9
Nb	29	0,08	0	1,1	0,1	1,2
Nd	57	0,59	0,27	3,6	4,9	8,5
Ni	20	0,94	1,31	0,6	2,1	2,7
Pb	4,6	1,49	0	0,1	0,4	0,5
Rb	43	0,09	0,03	2,2	0,1	2,3
S	412	0,23	9,67	101,4	21,3	122,7
Sc	25	0,44	0	0,9	0,7	1,6
Sr	496	0,04	0,04	139,2	1,1	140,3
V	485	0,18	16,1	96,5	4,6	101,1
Y	39	0,14	0	1,9	0,1	2,0
Zn	142	0,18	0	16,6	2,1	18,7
Zr	308	0,04	0,03	62,0	0,4	62,4

$$V_{max} = F_1 * s_{all}^2 + F_2 * s_{an}^2, \text{ sendo } F_1 = 1,59 \text{ e } F_2 = 0,57 \text{ para dados de 20 frascos.}$$

A variância entre frascos ( $s_{sam}^2$ ) é apresentada na quarta coluna. Para muitos elementos este termo é tão pequeno que não pode ser exatamente estimado e o valor zero foi usado para indicar que a  $s_{sam}^2$  é praticamente nula.

O valor crítico ( $V_{max}$ ) do teste é apresentado na sétima coluna, seus dois componentes são mostrados na quinta e sexta colunas. Todos os elementos maiores, menores (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

MgO, K<sub>2</sub>O, MnO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>) e 14 elementos-traço (Ba, Ce, Cu, Ga, Nb, Rb, S, Sc, Sr, V, Y, Zn e Zr) encontram-se homoganeamente distribuídos ( $s_{sam}^2 < V_{max}$ ) entre os frascos de BRP-1.

Os dados de Cr, Nd, Ni e Pb não possuem a precisão requisitada pelo teste, o que impossibilita demonstrar que estes são homoganeamente distribuídos em BRP-1. Porém deve-se notar que estes elementos possuem  $s_{sam}^2 < V_{max}$ , e que para Cr e Nd a precisão analítica é apenas um pouco inferior à requerida pelo teste, o que indica que nenhum problema quanto à homogeneidade destes elementos é esperado em BRP-1.

A elevada precisão do método analítico baseado na WDXRF reflete-se nos baixos valores da variância analítica ( $F_2*s_{an}^2$ ), para os elementos maiores, menores e alguns traços (Ba, Rb, S, Sr, V e Zr). Conseqüentemente, o valor do  $V_{max}$  provém, principalmente, do termo de heterogeneidade aceitável ( $F_1*s_{all}^2$ ):

$$V_{max} = F_1*s_{all}^2 + F_2*s_{an}^2 \text{ como } F_2*s_{an}^2 \approx 0 \therefore V_{max} \approx F_1*s_{all}^2.$$

Por exemplo, para o Zr, o termo de  $F_1*s_{all}^2$  corresponde a 99,4 % do  $V_{max}$ .

Esta predominância de  $F_1*s_{all}^2$  torna o teste muito tolerante frente às possíveis heterogeneidades do material. Por isso, um limite mais restritivo foi calculado diminuindo-se o peso do componente de heterogeneidade aceitável ( $s_{all}^2 = (0,30*s_p)^2$ ). Quando o termo  $s_{all}^2$  foi recalculado com 11% da incerteza obtida pela função de Horwitz (i.e.  $s_{all}^2 = (0,11*s_p)^2$ ) ao invés de 30%, como proposto pelo teste de homogeneidade suficiente, os novos valores de  $V_{max}$  ainda são maiores que os valores de  $s_{sam}^2$ . Portanto, mesmo quando condições quase 3 vezes mais rigorosas do que o proposto por Fearn & Thompson (2001) foram usadas o material BRP-1 ainda passa no teste de homogeneidade. Este procedimento é válido para os analitos que foram determinados com a precisão requerida pelo teste ( $s_{an}/s_p \leq 0,5$ ), uma vez que para Cr, Nd, Ni e Pb não se pode efetivamente demonstrar sua homogeneidade.

Um limite ainda menor para o peso do componente de heterogeneidade aceitável não pode ser estabelecido, pois quando o  $s_{all}^2$  foi recalculado com 10%, o  $V_{max}$  tornou-se menor que o  $s_{sam}^2$ , isto é, o teste passava a indicar heterogeneidades significativas para alguns elementos.

A massa de amostra que efetivamente contribui para o sinal analítico em técnicas baseadas em XRF depende da energia em que cada elemento é analisado. De forma geral, quando elementos leves são determinados nas pastilhas apenas uma pequena porção da amostra contribui para o sinal analítico, ou seja, é efetivamente analisada.

No teste de homogeneidade entre frascos, o enxofre foi elemento o mais leve determinado nas pastilhas. Sempre que o S é determinado em pastilhas, os raios X por ele emitidos são fortemente atenuados devido à auto-absorção que ocorre em amostras de matriz silicática. Conseqüentemente, apenas os raios X emitidos pelos átomos de S localizados nas primeiras camadas da pastilha chegam ao detector.

Potts (1987) apresenta uma equação, Equação 6, que permite estimar a espessura de amostra a partir da qual 99% do sinal analítico é gerado. Além desta espessura ou profundidade crítica, o sinal analítico não pode ser detectado devido a sua absorção pelos demais constituintes da amostra. Diferentemente da Equação 3, a qual é uma simplificação, a Equação 6 considera a redução de intensidade dos raios X da fonte ao penetrar da amostra.

$$\mu_{total} = \sum [\mu_{fonte} \cdot C_i + \mu_{linha\ analisada} \cdot C_i] / \text{sen } 45^\circ \quad \text{Eq. (6)}$$

Sendo ( $\mu_{fonte}$ ) o coeficiente de absorção de massa para a energia de excitação da fonte (2,7 KeV, energia da linha  $L_\alpha$  do tubo de Rh), o qual determina a redução dos raios X ao penetrar na amostra.

E ( $\mu_{linha\ analisada}$ ) é o coeficiente de absorção de massa para a energia da linha medida (2,3 KeV, energia da linha de fluorescência do S), o qual descreve a atenuação do sinal analítico ao sair da amostra. A penetração é dada pela Equação 4.

Para estimar a massa de amostra responsável pelo sinal analítico do S, foi assumido que as pastilhas contem 14,3% de aglutinante ( $C_{39}H_{76}N_2O_2$ ) e o restante é composto pelos elementos maiores e menores, inclusive oxigênio. Os elementos-traço foram desconsiderados por não contribuem significativamente para a auto-absorção. Para aos cálculos, foram utilizados os coeficientes de absorção de massa publicados por Jenkins & Vries (1970) e considerou-se que a linha  $L_\alpha$  do tubo de Rh como a responsável pela excitação do S. A profundidade de proveniência do sinal do S foi estimada em 11  $\mu\text{m}$ , o que corresponde a 28 mg de amostra. Esta massa é muito menor do que a massa mínima representativa recomendada pelos MR geoquímicos atualmente comercializados.

Apesar de pequenas porções de cada pastilha terem sido analisadas, o teste de homogeneidade indicou que o enxofre é homogeneamente distribuído entre os frascos de BRP-1. Este resultado motivou a investigação da homogeneidade de outros elementos ao nível de poucos miligramas, objetivando determinar a massa mínima representativa para os principais constituintes de BRP-1.

## 5.2 – Aplicação do teste de homogeneidade dentro do frasco ( $\mu$ -SXRF)

O estudo mais detalhado da distribuição elementar em pequenas porções do material foi realizado com medidas efetuadas em pastilhas prensadas de BRP-1, excitadas por um feixe de raios X de diâmetro milimétrico na linha de Fluorescência de Raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Este teste de homogeneidade raramente é aplicado a MR geoquímicos, que costumam ter sua massa mínima inferida a partir da menor porção analisada durante sua caracterização.

### 5.2.1 – Penetração dos raios x nas pastilhas e massa analisada

A Figura 5 mostra de um espectro de XRF obtido em pastilha prensada de BRP-1 e ao lado encontra-se a identificação dos picos. Para diversos elementos, tanto as linhas  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  foram detectadas. As intensidades de Ba e Ce (não detectado em BRP-1) foram medidas usando linhas  $L_{\alpha}$ .

Apesar dos picos 13 e 14 terem sido atribuídos às energias emitidas pelo Ge, eles não foram considerados, pois apresentaram uma grande variação mesmo entre medidas realizadas em um único ponto, provavelmente devido à baixa razão sinal/background.

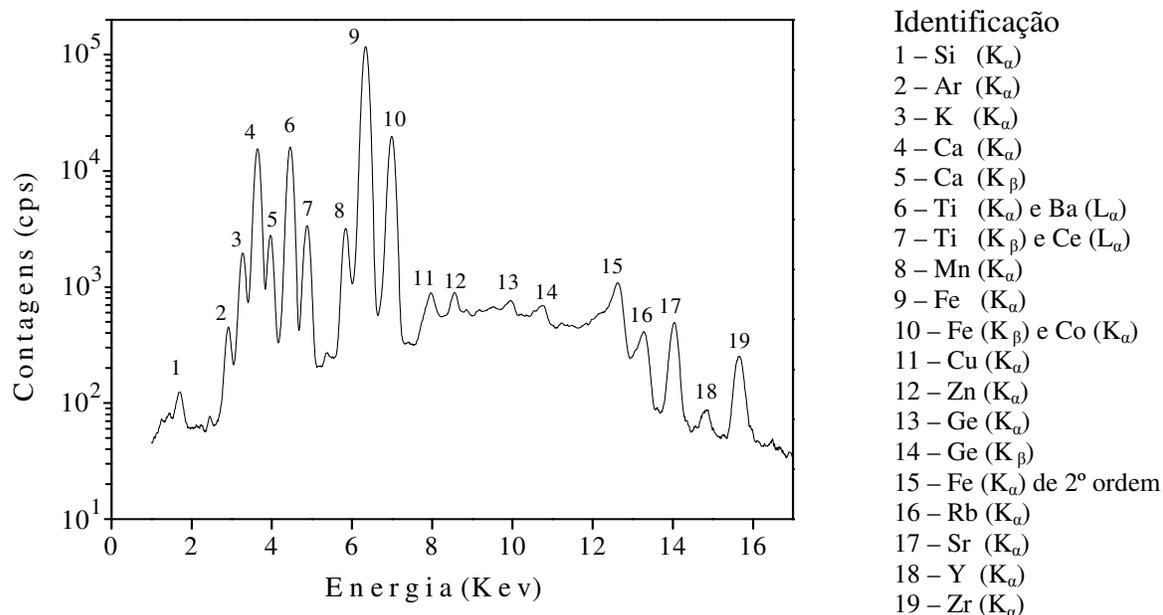


FIGURA 5 – Espectro obtido com  $\mu$ -SXRF em pastilha prensada de BRP-1.

Mesmo havendo aparente sobreposição das energias medidas para os pares de elementos  $Ba_{L_{\alpha}}$  e  $Ti_{K_{\alpha}}$ ,  $Ce_{L_{\alpha}}$  e  $Ti_{K_{\beta}}$  e  $Co_{K_{\alpha}}$  e  $Fe_{K_{\beta}}$  o tratamento no *software* QXAS, usado para identificação

dos elementos e subtração do *background*, permitiu a separação dos dados de cada elemento. Como as medidas foram realizadas sem vácuo, o argônio atmosférico foi detectado (pico 2).

Na Tabela 3 encontram-se as energias características dos elementos analisados, as suas concentrações, a respectiva profundidade penetração dos raios X e a massa analítica.

A profundidade de penetração foi estimada a partir da composição dos elementos maiores e menores de cada material. Para BCR-2 e GSP-2 os valores certificados foram utilizados e para BRP-1 foram consideradas as concentrações determinadas por WDXRF. Os valores calculados de profundidade crítica de penetração estão em bom acordo com os publicados por Potts (1987 e 1997) para amostras ácidas e básicas.

Os resultados da Tabela 3 confirmam que a profundidade de penetração dos raios X é diretamente relacionada à energia da linha de fluorescência analisada. Para elementos leves, como Si e K que são analisados em baixas energias (< 3,3 keV), a penetração é menor que o tamanho médio das partículas do pó analisado (40-50  $\mu\text{m}$ ), porém os elementos determinados em energia maiores que 4 keV a penetração é maior que o tamanho médio das partículas.

TABELA 3 – Elementos, energias medidas, concentração, penetração e massas analíticas.

Elementos	Energia	BCR-2*	GSP-2*	BRP-1**	BCR-2	GSP-2	BRP-1	BCR-2	GSP-2	BRP-1
	(KeV)	% (m/m)			Penetração ( $\mu\text{m}$ )			Massa analisada (mg)		
Ca	3,69	5,09	1,50	4,94	47	41	48	0,17	0,14	0,17
Fe	6,40	9,65	3,43	9,52	161	169	154	0,57	0,60	0,54
K	3,31	1,49	4,48	1,08	34	33	35	0,12	0,12	0,12
Si	1,74	25,3	31,1	20,2	12	13	11	0,04	0,05	0,04
Ti	4,51	1,35	0,40	1,95	62	62	62	0,22	0,22	0,22
		$\text{mg.kg}^{-1}$								
Ba	4,46	683	1340	513	62	62	62	0,22	0,22	0,22
Ce	4,84	53	410	106	78	78	78	0,28	0,28	0,27
Co	6,92	37	7,3	44	196	209	187	0,69	0,74	0,66
Cu	8,04	19	43	155	201	279	185	0,71	0,99	0,66
Mn	5,90	1520	320	2160	127	134	121	0,45	0,47	0,43
Rb	13,37	48	245	32	662	978	607	2,34	3,46	2,15
Sr	14,14	346	240	498	978	1422	894	3,46	5,03	3,16
Zn	8,63	127	120	135	237	333	217	0,84	1,18	0,77
Zr	15,75	188	550	294	1140	1637	1044	4,03	5,80	3,70

\* valores certificados; \*\* valores obtidos por WDXRF.

A comparação entre a penetração dos raios X e o tamanho médio do pó analisado é importante, uma vez que, se a primeira for muito pequena, a composição da porção analisada pode diferir significativamente da composição do restante do material, o que invalida a estimativa de penetração (Hinton 1997). Em cada ponto foi analisada uma área ( $1 \text{ mm}^2$ ) muito maior do que

a área média de uma partícula, portanto problemas devido à falta de representatividade da porção analisada não são esperados. A ausência deste problema é percebida pelos baixos valores de coeficiente de variação total ( $CV_{total}$ ) para os elementos leves obtidos nos três materiais estudados (Tabela 4).

Para os elementos analisados em maiores energias (como Rb, Sr e Zr) as diferenças de penetração entre os materiais são relacionadas às diferenças de composição, em especial ao seu teor de Fe. De modo similar ao Fe para os elementos analisados em altas energias, o Si é o elemento que mais contribui para a atenuação do sinal dos elementos analisados em baixas energias.

### 5.2.2 – Cálculo da massa mínima

O procedimento adotado para estimar a massa mínima ( $M$ ) será exemplificado com dados de Zr obtidos em BRP-1. Os resultados serão mostrados como coeficiente de variação ( $CV$ ), pois esta é a melhor maneira de se apresentar estimativas de dispersão.

O zircônio é um elemento-traço que recebe grande atenção em testes da homogeneidade, pois pode ser encontrado na forma de minerais isolados como o zircão. Se a homogeneidade de um material que contém grãos de zircão for investigada em pequenas porções, este mineral irá conferir um alto grau de heterogeneidade ao material, uma vez que podem estar presentes em algumas porções e ausentes em outras (efeito pepita).

As intensidades das linhas de fluorescência do Zr, medidas em BRP-1, BCR-2 e GSP-2, são apresentadas na Figura 6. Cada gráfico contém dois conjuntos de dados. O primeiro corresponde às intensidades medidas em 36 diferentes pontos, usados para estimar a variação total ( $CV_{total}$ ). O segundo conjunto é composto por 15 medidas realizadas num único ponto, usadas para calcular a precisão instrumental ( $CV_{inst}$ ).

Os baixos valores de contagens apresentados na Figura 6, são devidos à normalização das contagens em relação à câmara de ionização. Esta normalização visa corrigir a intensidade decrescente da fonte síncrotron.

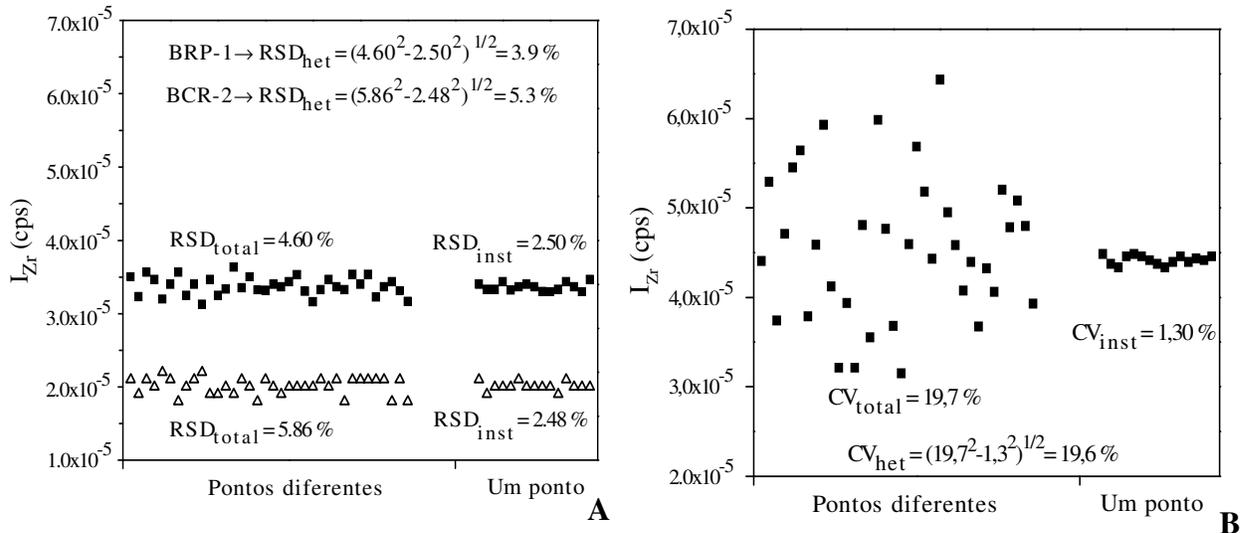


FIGURA 6 – Intensidades de Zr medidas em BRP-1 e BCR-2 (A), GSP-2 (B) e estimativas de heterogeneidade ( $CV_{het}$ ).

Na escala analisada não foi possível detectar *hot spots* que indicam efeito pepita. O  $CV_{het}$  de Zr obtido em BCR-2 assemelha-se ao de BRP-1. Entretanto, o Zr em GSP-2 é muito mais heterogeneamente distribuído do que nos basaltos ( $CV_{het-Zr}$  em GSP-2  $\gg$   $CV_{het-Zr}$  de BCR-2  $\approx$   $CV_{het-Zr}$  de BRP-1).

Esta diferença nos coeficientes de variação provavelmente se deve a um efeito mineralógico, isto é, em GSP-2 todo o Zr ou boa parte dele deve estar sob a forma de zircão ( $ZrSiO_4$ ). Porém, nos basaltos, o Zr deve estar substituindo elementos na estrutura de outros minerais, o que deixa os basaltos livres de zircão.

A melhor precisão instrumental na determinação do Zr em GSP-2 é devida a dois motivos: a maior concentração de Zr em GSP-2 e a maior penetração dos raios X no granodiorito, a que implica numa maior massa analisada. Ambos aspectos contribuem para aumentar o sinal analítico e conseqüentemente melhorar a precisão das medidas de Zr no granodiorito.

Em BRP-1 o Zr possui  $CV_{het} = 3,9\%$ , ver Figura 6-A. Como este valor é maior do que valor adotado como critério de homogeneidade ( $CV_{het} \leq 3,0\%$ ) o procedimento de integração foi aplicado. Neste procedimento as intensidades de Zr medidas em dois pontos vizinhos são somadas e a partir delas uma nova estimativa de  $CV_{total}$  é obtida. Do mesmo modo, a integração foi feita com os dados obtidos em um ponto para gerar um novo  $CV_{inst}$ , ambos referentes ao dobro do material analisado em cada ponto. A partir destas novas estimativas, a contribuição devida à heterogeneidade foi calculada ( $CV_{het} = 2,6\%$ ), o qual atende ao critério de homogeneidade.

A massa mínima foi estabelecida considerando-se a penetração dos raios X na pastilha. Para o Zr em BRP-1 a penetração de 1044  $\mu\text{m}$  corresponde a uma massa de 3,70 mg em cada ponto. Como dois pontos tiveram de ser somados para alcançar o critério de homogeneidade, a massa mínima é  $2 \cdot 3,70 = 7,40$  mg. Na Figura 7 estes resultados são mostrados, além de uma estimativa quando três pontos são somados.

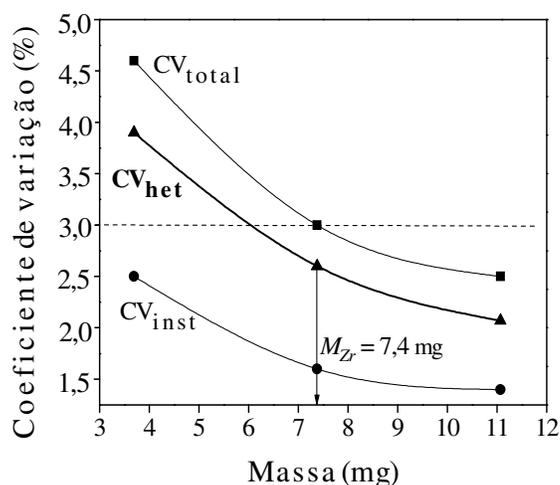


FIGURA 7 – Coeficientes de variação total, instrumental e de heterogeneidade para Zr em BRP-1 em função da massa.

Os coeficientes de variação total, instrumental e de heterogeneidade dos demais analitos são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 – Coeficientes de variação total, instrumental e de heterogeneidade.

Elemento	BCR-2	GSP-2	BRP-1	BCR-2	GSP-2	BRP-1	BCR-2	GSP-2	BRP-1
	$CV_{total}$ (%)			$CV_{inst}$ (%)			$CV_{het}$ (%)		
Ca	2,17	2,09	1,19	0,34	0,47	0,45	2,14	2,04	1,10
Fe	1,72	2,54	1,06	0,16	0,15	0,24	1,71	2,53	1,03
K	2,50	1,28	1,70	0,71	0,29	1,34	2,39	1,25	1,04
Si	7,42	4,42	8,11	4,02	3,37	5,16	6,24	2,92	6,26
Ti	5,37	9,40	3,38	0,61	0,64	0,50	5,34	9,38	3,34
Ba	19,0	3,45	18,6	8,28	2,77	8,28	17,1	2,05	16,64
Ce	-	12,9	-	> 20	7,60	> 20	-	10,43	-
Co	5,80	6,14	3,58	2,52	3,42	1,93	5,22	5,10	3,02
Cu	8,76	13,8	4,49	6,78	3,20	2,52	5,54	13,4	3,72
Mn	3,19	4,73	2,28	1,83	3,29	1,80	2,62	3,40	1,40
Rb	7,21	1,87	5,16	4,90	0,58	3,19	5,29	1,78	4,06
Sr	2,03	2,30	1,26	1,92	1,80	1,20	0,65	1,43	0,37
Zn	4,34	4,09	3,65	2,74	1,55	2,48	3,37	3,79	2,68
Zr	6,02	19,7	4,60	2,60	1,30	2,50	5,43	19,6	3,86

Elementos com  $CV_{het} \leq 3,0$  % alcançam o critério de homogeneidade sem o procedimento de integração.

As três amostras analisadas apresentaram  $CV_{total}$  menores que 20%, dos quais apenas uma pequena parcela é relativa à precisão instrumental ( $CV_{total} > CV_{inst}$ ). Isto indica que o método analítico foi suficientemente preciso para quantificar a contribuição devida a heterogeneidade dos analitos em porções de 0,1 mg a 6 mg.

A sensibilidade instrumental, medida pelo  $CV_{inst}$ , é inversamente relacionada à concentração (*i.e.* quanto maior a concentração do analito maior é a intensidade do sinal analítico gerado e conseqüentemente menor o  $CV_{inst}$ ). A precisão instrumental para o Si foi pior do que a esperada, pois as medidas foram feitas no ar que absorve parte da fluorescência deste elemento. Nos basaltos a precisão instrumental para o Ce excedeu 20%, devida à baixa concentração deste elemento nestes materiais. No granodiorito o Ce foi medido com razoável precisão, o que permitiu estimar sua massa mínima.

A baixa precisão na medida de Ba nos basaltos está relacionada a proximidade entre as linhas  $L_{\alpha}$  do Ba e  $K_{\alpha}$  do Ti. Como os basaltos contêm elevada concentração de Ti, a medida do Ba é prejudicada devida à incompleta separação das energias.

Para facilitar a comparação entre as amostras, os  $CV_{het}$  foram plotados contra a massa analisada, nas Figuras 8, 9 e 10.

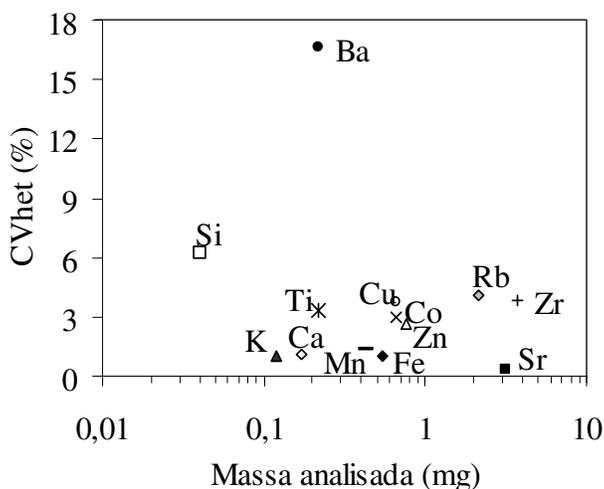


FIGURA 8 – Representação do  $CV_{het}$  de BRP-1 versus massa analisada.

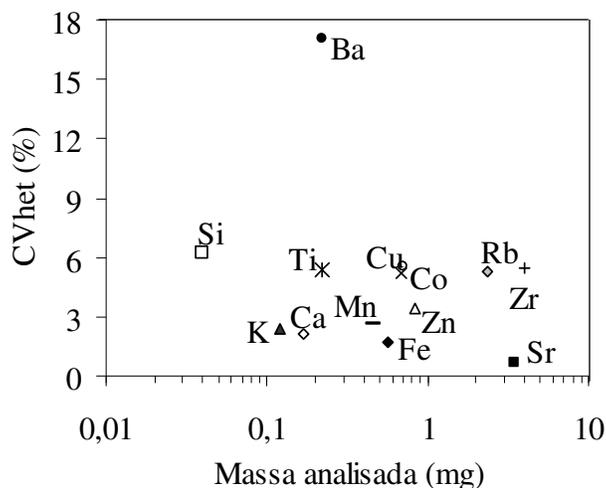


FIGURA 9 – Representação do  $CV_{het}$  de BCR-2 versus massa analisada.

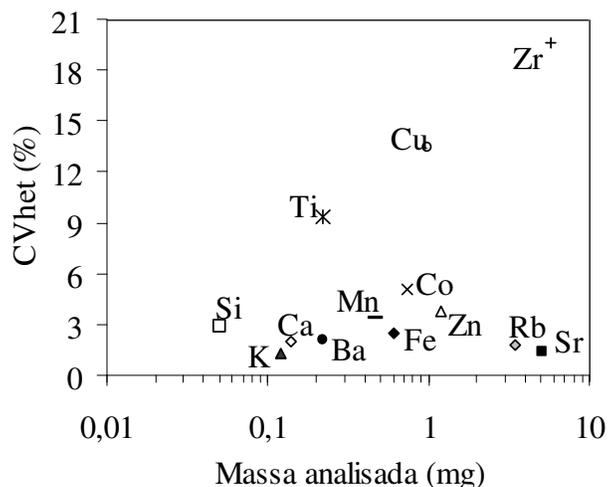


FIGURA 10 – Representação do  $CV_{het}$  de GSP-2 versus massa analisada.

O critério da homogeneidade foi alcançado para os elementos Ca, Fe, K e Sr nos três materiais, sem se aplicar o procedimento de integração. Para elementos com  $CV_{het} > 3,0\%$ , o processo da integração foi aplicado até que o critério da homogeneidade fosse alcançado. A Tabela 5 contém os números de pontos que tiveram de ser somados para alcançar o critério da homogeneidade e a massa mínima ( $M$ ), a qual foi calculada multiplicando-se o número de pontos somados pela massa analisada em cada ponto.

Como duas pastilhas de BRP-1 foram analisadas, o procedimento de integração foi aplicado separadamente a cada conjunto de dados. Por isso, para BRP-1 a coluna de número de pontos somados da Tabela 5 contém dois valores. A semelhança dos resultados obtidos nas duas

pastilhas de BRP-1 indica boa repetibilidade. Valores discordantes ocorreram apenas para Ti e Zr. Nestes casos, considerou-se o maior valor para a estimativa da massa mínima.

Em geral, a massa mínima ( $M$ ) é inversamente relacionada à concentração do analito. Isto pode ser percebido comparando-se os resultados de  $M$  para Ti nos três materiais. O Ti tem concentrações decrescentes na seguinte ordem BRP-1>BCR-2>GSP-2, enquanto a  $M$  aumenta na ordem contrária.

Como  $M$  depende do número de pontos somados e da penetração dos raios X na pastilha, elementos que satisfazem o critério de homogeneidade com o mesmo número de pontos podem ter diferentes massas mínimas, desde que tenham diferentes penetrações, como ocorre para Ca, Fe, K e Sr.

TABELA 5 – Número de pontos que tiveram de ser somados para alcançar o critério de homogeneidade e massa mínima representativa.

Elementos	BCR-2	GSP-2	BRP-1*	BCR-2	GSP-2	BRP-1
	<i>Pontos somados</i>			<i>Massa mínima (mg)</i>		
Ca	1	1	1 – 1	0,17	0,14	0,17
Fe	1	1	1 – 1	0,57	0,60	0,54
K	1	1	1 – 1	0,12	0,12	0,12
Si	4	1	4 – 4	0,16	0,05	0,16
Ti	3	5	2 – 1	0,66	1,10	0,44
Ba	6	1	5 – 5	1,32	0,22	1,10
Ce	-	5	-	-	1,40	-
Co	2	3	2 – 2	1,38	2,22	1,32
Cu	4	7	2 – 2	2,84	6,93	1,32
Mn	1	2	1 – 1	0,45	0,94	0,43
Rb	2	1	2 – 2	4,68	3,46	4,30
Sr	1	1	1 – 1	3,46	5,03	3,16
Zn	3	2	1 – 1	2,52	2,36	0,77
Zr	3	> 7	3 – 2	12,1	74**	11,1

\* O maior valor de pontos somados foi usado para calcular a massa mínima.

\*\* A massa mínima de Zr foi estimada por extrapolação.

Os resultados de  $M$  podem ser arranjados em três grupos. O primeiro é composto pelos elementos com concentração de 1% (m/m) ou maior, como Ca, Fe, K, Mg, Si e Ti nos basaltos que satisfazem o critério de homogeneidade para porções de 1 mg. Ba, Ce e Ti em GSP-2, Co, Cu, Rb, Sr e Zn compõem o segundo grupo, os quais são homogêneos para porções de 7 mg. E por fim, o Zr nos dois basaltos, que são homogêneos para alíquotas maiores que 13 mg.

O princípio usado para estimar a massa mínima do Zr em GSP-2, ilustrado na Figura 11, não foi o mesmo do aplicado aos demais elementos, pois o critério de homogeneidade não foi alcançado mesmo quando a informação de 7 pontos foi integrada.

A Figura 11 mostra as estimativas de  $CV_{total}$  e  $CV_{inst}$  e a curva que foi ajustada a cada um destes resultados de modo a evidenciar suas tendências. Como a contribuição do  $CV_{inst}$  é desprezível, o  $CV_{het}$  é praticamente igual ao  $CV_{total}$ . A massa mínima foi inferida fazendo-se a extrapolação da função ajustada aos resultados de  $CV_{het}$  até que esta alcançasse o critério de homogeneidade.

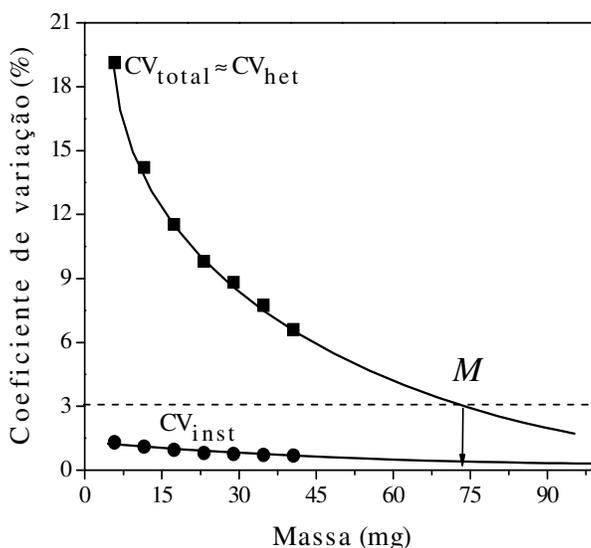


FIGURA 11 – Estimativa por extrapolação da massa mínima para Zr em GSP-2.

A grande diferença entre as massas mínimas de Zr nos basaltos (textura afanítica) e no granodiorito (textura porfírica) confirma que a mineralogia original da rocha é um fator determinante para a homogeneidade final de um MR. Mesmo quando rochas de textura grosseira são convertidas em um pó fino, este pó ainda irá conservar parte de heterogeneidade da rocha.

Ba, Si e Rb são os únicos elementos que apresentam menor  $M$  em GSP-2 do que nos basaltos. Isto pode ser explicado pela maior concentração destes elementos no granodiorito. Apesar de parte do Si em GSP-2 estar sob a forma de quartzo, o que pode introduzir alguma heterogeneidade ao material, como o no caso do zircão, os demais silicatos garantem a homogeneidade do silício. Diferentemente do Zr e do Si, elementos como Ba e Rb não formam fases isoladas em rochas ígneas comuns, como as aqui analisadas. Ba e Rb são, preferencialmente, encontrados substituindo o K e Ca na estrutura dos feldspatos, o que lhes confere uma distribuição homogênea entre pequenas porções.

Os resultados deste trabalho assemelham-se aos obtidos por outros autores. Por exemplo, Miller-Ihli & Baker (2001) investigaram a homogeneidade de Cu ( $34,6 \pm 0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) no SRM

2709 (Solo San Joaquin, NIST, USA), por ICP-MS com atomização eletrotérmica e diluição isotópica, encontraram que o coeficiente de variação total (instrumental e de heterogeneidade) variou de 4,4 a 6,4 % quando porções de 1,0 a 5,0 mg do material foram analisadas.

Tong et al. (2005) investigaram a distribuição de vinte e dois elementos (Zr não incluído) no MR de basalto BEM (Emeishan Basalt), que possui composição química semelhante à de BRP-1. Tong et al. (2005) demonstraram que as médias calculadas a partir de análises de seis alíquotas de 5 mg coincidem com as médias obtidas em vinte análises com porções de 40 mg. Indicando a ausência de efeito pepita em BEM, ao nível de 40 mg.

Makishima & Nakamura (2006) determinaram 35 elementos-traço (Zr não incluído) e 8 elementos maiores em MRs de basaltos (JB-1 a 3 e BHVO-1), peridotitos (JP-1, PCC-1) e um dunito (DTS-1) utilizando alíquotas de 15-42 mg. Os resultados de Makishima & Nakamura (2006) possuem uma repetitividade (dada como CV) < 5%, exceto para traços de baixa abundância em rochas ultramáficas (CV > 10%). Estes resultados mostram que valores de referência podem ser reproduzidos mesmo quando pequenas porções de MR de rochas são analisadas, confirmando a homogeneidade destes materiais ao nível de miligramas.

Alternativamente, ao método apresentado acima, a distribuição relativa dos analitos entre os materiais pode ser avaliada utilizando-se fatores relativos de homogeneidade, propostos por Kurfürst et al. (1984).

### 5.3 – Fatores relativos de homogeneidade

Um método diferente do acima descrito e que permite estimar quantitativamente a distribuição dos componentes em um material, foi descrito por Ingamells & Switzer (1973). Neste método, a diferença de concentração de um analito entre várias alíquotas é avaliada calculando-se a constante de amostragem ( $K_s$ ). O valor de  $K_s$  representa a massa necessária de amostra para assegurar uma amostragem com erro de 1 %. A Equação 7 mostra como o  $K_s$  é calculado, sendo  $m$  a massa analisada.

$$K_s = CV_{het}^2 * m \quad \text{Eq. (7)}$$

O valor de  $K_s$  reflete todas as propriedades que determinam a heterogeneidade da material, como diferenças de tamanho, formato e densidade das partículas que o compõem. Originalmente este método foi proposto para matrizes geológicas, especialmente amostras mineralizadas que requerem a coleta de vários quilogramas de material.

Kurfürst et al. (1984) utilizaram os princípios da teoria de Ingamells & Switzer (1973) fizeram adaptações para aplicá-la à amostras menores. A Equação 8 é usada para descrever a distribuição dos analitos por meio de fatores relativos de homogeneidade ( $H_E$ ), os quais segundo Kurfürst et al. (1993) são mais apropriados para avaliar a homogeneidade de amostras sólidas quando consideradas ao nível de miligramas.

$$H_E = CV_{het} * m^{1/2} \quad \text{Eq. (8)}$$

Os dados obtidos por  $\mu$ -SXRF foram usados para calcular os fatores relativos de homogeneidade ( $H_E$ ), Equação 8.

Na Figura 12 são apresentados os  $H_E$  calculados para os elementos analisados nos três materiais. A massa analisada  $m$  em cada material é a apresentada na Tabela 4 e a estimativa de  $CV_{het}$  na Tabela 6. Segundo, Kurfürst et al. (1993), valores de  $H_E$  menores que  $10 \text{ mg}^{1/2}$  indicam uma distribuição homogênea dos analitos.

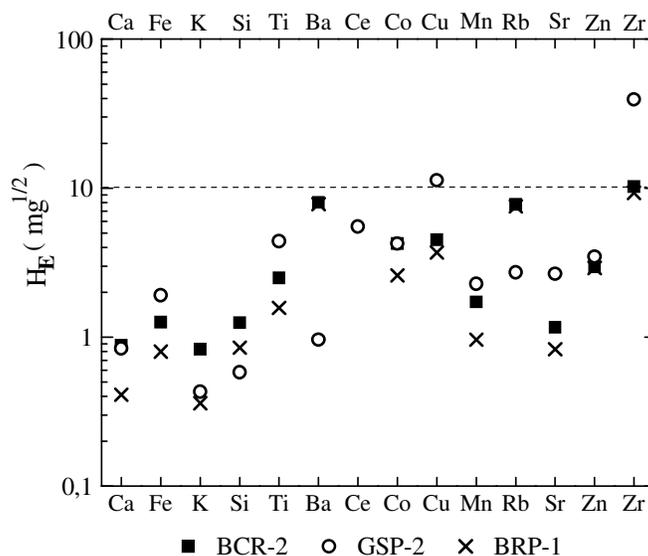


FIGURA 12 – Fatores relativos de homogeneidade ( $H_E$ ).

Os resultados indicam que os três materiais possuem a maioria dos analitos homogeneamente distribuídos ( $H_E \leq 10 \text{ mg}^{1/2}$ ). Os elementos Ca, Fe, K, Si, Ti, Mn, Sr, Zn e Co com os menores  $H_E$ , são os mais homogeneamente distribuídos entre as porções analisadas. Ce em GSP-2, Ba, Rb e Zr nos basaltos têm  $H_E$  próximos a 10, o que reflete um menor grau de homogeneidade. Já, Cu e Zr em GSP-2 encontram-se heterogeneamente distribuídos ( $H_E > 10 \text{ mg}^{1/2}$ ).

Para a maioria dos elementos investigados, BRP-1 apresenta-se como o material mais homogêneo, uma vez que possui os menores valores de  $H_E$ . A homogeneidade de BCR-2 é comparável a de BRP-1, enquanto GSP-2 é o menos homogêneo. A situação apenas se inverte para elementos mais abundantes no granodiorito, como Si, Ba e Rb, para os quais novamente GSP-2 é o material mais homogêneo.

A teoria de Ingamells modificada por Kurfürst et al. (1984) também pode ser empregada para estimar a massa mínima. Basta que uma pequena manipulação seja feita na Equação 8. Para tal, primeiro deve-se isolar o termo referente à massa analisada  $m$  e em seguida definir o limite aceitável de heterogeneidade. Para que os resultados de massa mínima obtidos por este método sejam comparáveis com os obtidos pelo método anterior, no qual se empregou um critério de homogeneidade  $CV_{het} = 3,0 \%$ , tem-se de adotar o mesmo limite de heterogeneidade.

Isolando a massa e fazendo a substituindo o critério de homogeneidade na Equação 8, obtém-se a Equação 9.

$$(H_E)^2 = (CV_{het} \cdot m^{1/2})^2 \rightarrow m = H_E^2 / CV_{het}^2 \text{ para } CV_{het} = 3 \% \rightarrow m = H_E^2 / 9 \text{ Eq. (9)}$$

Com a Equação 9 a massa mínima foi estimada, a Tabela 6 contém os resultados.

TABELA 6 – Massa mínima estimada pela teoria de Kurfürst

Elementos	BCR-2	GSP-2	BRP-1
	<i>Massa mínima (mg)</i>		
Ca	0,09	0,08	0,02
Fe	0,18	0,41	0,07
K	0,08	0,02	0,01
Si	0,17	0,04	0,08
Ti	0,70	2,15	0,27
Ba	7,15	0,10	6,77
Ce	-	3,38	-
Co	2,00	1,99	0,75
Cu	2,25	14,2	1,52
Mn	0,33	0,58	0,10
Rb	6,69	0,82	6,34
Sr	0,15	0,79	0,08
Zn	0,97	1,34	0,94
Zr	12,1	172	9,60

Uma massa menor do que a analisada foi indicada como massa mínima para elementos com  $CV_{het} < 3,0 \%$ . Nestes casos, os resultados devem ser encarados como qualitativos (*i.e.* uma massa menor do que a analisada pode ser homogênea), pois o método de Kurfürst et al. (1984) só é quantitativo em extrapolações para massas maiores do que as analisadas.

As massas mínimas estimadas por este método são semelhantes aos valores obtidos pelo

método anterior. Isso demonstra que estimativas consistentes de massa mínima podem ser obtidas por métodos matemáticos independentes. Uma exceção é o Zr no GSP-2. Como, não há relatos de heterogeneidade para Zr em GSP-2 quando alíquotas de 100 mg são analisadas, o valor obtido por este método (172 mg) pode estar superestimado e talvez o valor obtido pelo método anterior (74 mg) seja mais realista.

Depois dos testes de homogeneidade, iniciou-se a caracterização de BRP-1. Para a caracterização química foram convidados laboratórios internacionais que regularmente participam do teste de proficiência GeoPT, organizado pela IAG. Estes laboratórios foram selecionados com base numa rodada do GeoPT em que o material analisado foi uma rocha de composição semelhante a de um basalto. Dezoito laboratórios com boa performance aceitaram o contribuir para a caracterização de BRP-1. Simultaneamente, 12 laboratórios brasileiros envolvidos com análises de rochas também receberam o material para caracterização.

Cada laboratório recebeu dois frascos de BRP-1, um frasco de uma amostra para controle de qualidade (CQ) e um protocolo analítico com sugestões sobre como efetuar as análises e reportar os resultados. Foi solicitada análise independente de três alíquotas de BRP-1 e de uma alíquota do CQ, retiradas dos frascos após a homogeneização do seu conteúdo. Além disso, foi pedido aos laboratórios que fornecessem uma descrição dos métodos utilizados (ou uma referência) para obtenção dos dados.

Antes das análises cada participante deveria secar suas amostras por no mínimo 2 horas a 110 °C, para a obtenção de resultados na base seca. Este tempo é superior ao necessário para se eliminar toda umidade do material (1,5 h), conforme ilustra a Figura 13.

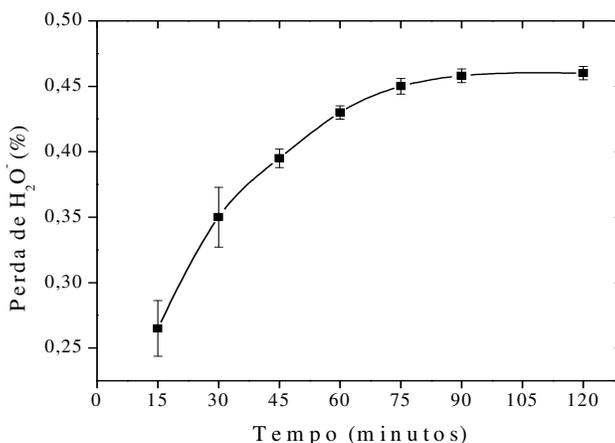


FIGURA 13 – Perda de água em função do tempo de secagem em estufa a 110 °C. Cada ponto representa a média de duas observações e as barras  $\pm 1$  desvio padrão.

## 5.4 – Certificação

Historicamente, a determinação dos valores de referência é considerada a etapa mais importante da produção de um MR (van der Veen et al. 2001). Valores de referência são calculados a partir de resultados analíticos de comprovada rastreabilidade e que devem estar em consenso, isto é, apresentar distribuição normal e pequena dispersão. Nesta situação, geralmente a média é indicada como valor de referência, mas outros estimadores de tendência central podem ser usados, como a mediana ou a média das médias dos laboratórios (Roelandts 1991).

A caracterização de BRP-1 foi iniciada em agosto de 2006, com o envio das primeiras amostras aos laboratórios nacionais e internacionais. Para análise, cada participante recebeu dois frascos de BRP-1 e um frasco contendo 15 g de um MRC. A maior parte dos laboratórios reportou 3 resultados independentes para cada frasco de BRP-1 e pelo ao menos 1 resultado para o MRC. Alguns laboratórios somente apresentaram dois valores para cada frasco de BRP-1.

Até abril de 2007, 26 laboratórios dentre os 30 que se comprometeram com a caracterização de analisar BRP-1 reportaram seus resultados, os demais (4 laboratórios nacionais) não puderam enviar seus resultados por problemas técnicos. Apesar disto, o grande volume de dados recebidos é suficiente para que valores de referência e incertezas sejam propostos para BRP-1.

Para que os dados de um laboratório fossem usados nos cálculos duas condições foram impostas:

- 1. Os dados fornecidos para o MR, usado para controle de qualidade, devem estar compreendidos no intervalo estabelecido pelo valor recomendado  $\pm$  sua incerteza, dada como 2 desvios padrão;*
- 2. Os dados de BRP-1, fornecidos pelos laboratórios que atendem a condição acima, devem estar compreendidos entre a mediana das médias  $\pm$  1,5 vezes a incerteza calculada pela função de Horwitz para serem usados;*

Os dados de BRP-1, fornecidos pelos laboratórios que atendem a condição (1), são dados de exatidão e rastreabilidade comprovadas. Portanto podem ser usados para os cálculos de valores de referência de BRP-1. Dados que não atendem a condição (1) foram considerados para exclusão.

A segunda condição foi estabelecida à semelhança do realizado por Kane et al. (2003), para a identificação de *outliers*. Por isso, qualquer resultado para BRP-1 além da faixa delimitada pela condição (2) foi considerado para exclusão. Também foram rejeitados dados obtidos por procedimentos analiticamente inválidos. Dentre estes estão (1) dados de elementos voláteis quando a preparação da amostra envolveu altas temperaturas (e.g. Cd, In, Sn e Tl), (2) dados de Mo obtidos em amostra dissolvida por sinterização seguida por centrifugação, neste caso parte do Mo é perdido, e (3) dados de elementos terras-raras (ETR) fornecidos por um laboratório que não obteve recuperação total destes elementos durante sua concentração para determinação por ICP-OES. Nestes exemplos, o erro sistemático foi percebido tanto nos dados do material de CQ quanto nos dados de BRP-1. Estes dados não foram computados como *outliers*.

Depois dos procedimentos acima, avaliou-se a consistência dos dados através de histogramas, para verificar se as médias dos laboratórios possuem uma distribuição simétrica e unimodal, e do teste de normalidade Shapiro-Wilk, ao nível de 5% de significância, novamente valores anômalos foram revistos. Em seguida, a média das médias foi indicada como valor de referência e a incerteza calculada conforme descrito no Guia 35 (2006) da ISO.

Segundo o VIM (2003), “*incerteza é o parâmetro, associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser fundamentalmente atribuídos a um mensurando*”. Por isso, o resultado de uma medição só pode ser conhecido dentro dos limites de sua incerteza. Do mesmo modo, o valor de um MR sempre é acompanhado por uma incerteza. O cálculo da incerteza inicia-se pela identificação e quantificação das fontes de variação (GUM 2000).

A incerteza combinada ( $u_{combinada}$ ) deve incluir todas as fontes que significativamente contribuem para a dispersão dos resultados. Na Equação 10, os componentes da incerteza associados a média, a heterogeneidade entre frascos e a estabilidade são agrupados conforme a lei de propagação de erros.

$$u_{combinada} = (s^2_{média/p} + s^2_{heterogeneidade} + s^2_{estabilidade})^{1/2} \quad \text{Eq. (10)}$$

Para estimar os componentes da incerteza associadas a média e de heterogeneidade análise de variância (ANOVA) de dois fatores foi usada. Por esta técnica cada fonte de variação pode ser isolada e sua contribuição estimada.

Seguindo instruções do Guia 35 da ISO (2006) a variância da média ( $s^2_{média}$ ) e de heterogeneidade ( $s^2_{heterogeneidade}$ ) foram calculadas com os dados fornecidos pelos laboratórios

utilizando-se as Equações 11 a 20. Sendo  $p$  o número de laboratórios;  $b_i$  o número de frascos que foram analisados em cada laboratório ( $i$ );  $n_{ij}$  o número de medidas em cada frasco ( $ij$ );  $QM_{D.F.}$ ,  $QM_{E.F.}$  e  $QM_{E.L.}$  são respectivamente os quadrados médios dentro dos frascos, entre frascos e entre laboratórios;  $s^2_{erro}$ ,  $s^2_{heterogeneidade}$  e  $s^2_{média}$  são respectivamente as variâncias de erro do modelo, de heterogeneidade entre frascos e da média das médias;  $\bar{x}_i$  e  $\bar{x}_b$  são respectivamente a média de um laboratório ( $i$ ) e a média obtida em um frasco analisado;  $\bar{\bar{x}}$  é a média das médias.

$$s^2_{erro} = QM_{D.F.} \quad \text{Eq. (11)}$$

$$s^2_{heterogeneidade} = \frac{QM_{E.F.} - QM_{erro}}{n_o} \quad \text{Eq. (12)}$$

$$s^2_{média} = \frac{QM_{E.L.} - n'_o s^2_{heterogeneidade} - s^2_{erro}}{(nb)_o} \quad \text{Eq. (13)}$$

$$QM_{E.L.} = \frac{\sum_{i=1}^p n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{p-1} \quad \text{Eq. (14)}$$

$$QM_{E.F.} = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} (\bar{x}_b - \bar{x}_i)^2}{\sum_{i=1}^p b_i - p} \quad \text{Eq. (15)}$$

$$QM_{erro} = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (x_{ijk} - \bar{x}_b)^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} - \sum_{i=1}^p b_i} \quad \text{Eq. (16)}$$

$$n'_o = \frac{\sum_{i=1}^p \left( \frac{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}^2}{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}} \right) - \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}}}{p-1} \quad \text{Eq. (17)}$$

$$n_o = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} - \sum_{i=1}^p \left( \frac{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}^2}{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}} \right)}{\sum_{i=1}^p b_i - p} \quad \text{Eq. (18)}$$

$$(nb)_o = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p \left( \frac{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}^2}{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}} \right)}{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}}}{p-1} \quad \text{Eq. (19)}$$

Nos casos em que dados fornecidos pelos laboratórios não foram suficientemente precisos para detectar heterogeneidades entre frascos (isto é,  $QM_{E.F.} \geq QM_{erro}$ ) a equação de Federer

(1968) foi usada para estimar a  $s^2_{heterogeneidade}$ , Equação 20. Sendo  $\nu$  é o número de graus de liberdade do  $QM_{erro}$ .

$$s^2_{heterogeneidade} = (QM_{erro}/n_o)\sqrt{2/\nu} \quad \text{Eq. (20)}$$

Segundo Linsinger et al. (2001) e Pauwels et al. (1998) a equação de Federer produz uma estimativa que reflete a máxima variabilidade (heterogeneidade) possível do material.

A Equação 10 requer que uma componente de estabilidade ( $s^2_{estabilidade}$ ) seja incluída no cálculo da incerteza combinada. Muitos materiais geológicos são estáveis durante longos períodos de armazenamento e de transporte. Esta afirmação é baseada no fato de que os materiais de referência de rocha G-1e W-1 foram usados por quase 50 anos sem a necessidade de correções devido à decomposição. Portanto a componente de estabilidade é muito pequena se comparada com os demais componentes de incerteza (Kane 2004), e por isto será desconsiderada.

A incerteza final de um valor de referência deve ser dada como incerteza expandida ao nível de 95% de probabilidade. Para expandir a incerteza, um fator de abrangência igual a 2 geralmente é recomendado, exceto para incertezas combinadas calculadas com menos de 6 dados e/ou quando a distribuição dos dados difere da normalidade (EURACHEM/CITAC 2003).

A incerteza expandida ( $U$ ) foi calculada multiplicando-se a incerteza combinada pelo fator de abrangência ( $K=2$ ), Equação 21.

$$U = k * u_{combinada} \quad \text{Eq. (21)}$$

Depois de indicar os valores e suas incertezas, deve-se estabelecer o critério de certificação, o qual representa a condição mínima a ser alcançada para que o valor de um analito seja dado como valor de referência. Analitos cujos dados não atendem ao critério de certificação possuem apenas valores informativos.

Um valor de referência é estabelecido quando seu cálculo inclui dados de 10 ou mais laboratórios, obtidos por duas ou mais técnicas analíticas e possuem comprovada rastreabilidade.

A rastreabilidade dos valores de referência de BRP-1 foi demonstrada comparando-se a média dos valores fornecidos para o MR, usado para CQ, com o intervalo estabelecido entre os valores conhecidos do MR  $\pm$  sua incerteza, Tabela 7.

TABELA 7 – Valores conhecidos (VC) com suas incertezas (DP) de BCR-2 e média  $\pm$  1DP dos dados fornecidos pelos participantes da caracterização.

Analito	VC $\pm$ DP	Média $\pm$ DP	Analito	VC $\pm$ DP	Média $\pm$ DP
		% (m/m)			mg.kg <sup>-1</sup>
SiO <sub>2</sub>	54,1 $\pm$ 0,8	54,0 $\pm$ 0,1	In	-	0,09 $\pm$ 0,001
TiO <sub>2</sub>	2,26 $\pm$ 0,05	2,25 $\pm$ 0,04	La	25 $\pm$ 1	24,7 $\pm$ 1,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,5 $\pm$ 0,2	13,4 $\pm$ 0,2	Li*	9 $\pm$ 2	8,9 $\pm$ 0,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	13,8 $\pm$ 0,2	13,8 $\pm$ 0,1	Lu	0,51 $\pm$ 0,02	0,50 $\pm$ 0,02
MnO	0,196 $\pm$ 0,008	0,197 $\pm$ 0,005	Mo	248 $\pm$ 17	253 $\pm$ 11
MgO	3,59 $\pm$ 0,05	3,60 $\pm$ 0,05	Nb**	12,6 $\pm$ 0,4	12,3 $\pm$ 1,0
CaO	7,12 $\pm$ 0,11	7,14 $\pm$ 0,10	Nd	28 $\pm$ 2	28,8 $\pm$ 0,8
Na <sub>2</sub> O	3,16 $\pm$ 0,11	3,15 $\pm$ 0,02	Ni***	18 $\pm$ 1	13 $\pm$ 2
K <sub>2</sub> O	1,79 $\pm$ 0,05	1,76 $\pm$ 0,02	Pb*	11 $\pm$ 2	10,3 $\pm$ 0,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,35 $\pm$ 0,02	0,35 $\pm$ 0,02	Pr*	6,8 $\pm$ 0,3	6,9 $\pm$ 0,2
		mg.kg <sup>-1</sup>	Rb	48 $\pm$ 2	47 $\pm$ 2
Ba	683 $\pm$ 28	684 $\pm$ 18	S***	160	242 $\pm$ 53
Be	-	2,2 $\pm$ 0,2	Sb	-	0,31 $\pm$ 0,01
Ce	53 $\pm$ 2	53 $\pm$ 1,9	Sc**	33 $\pm$ 2	31,3 $\pm$ 2,6
Cd	-	0,51 $\pm$ 0,2	Sm	6,7 $\pm$ 0,3	6,6 $\pm$ 0,2
Co	37 $\pm$ 3	36,8 $\pm$ 1,7	Sn	-	2,1 $\pm$ 0,3
Cr	18 $\pm$ 2	17,2 $\pm$ 2,5	Sr	346 $\pm$ 14	337 $\pm$ 14
Cs*	1,1 $\pm$ 0,1	1,1 $\pm$ 0,1	Ta**	0,74 $\pm$ 0,02	0,76 $\pm$ 0,04
Cu*	19 $\pm$ 2	20 $\pm$ 3	Tb*	1,07 $\pm$ 0,04	1,09 $\pm$ 0,06
Dy**	6,41 $\pm$ 0,05	6,49 $\pm$ 0,3	Th**	6,2 $\pm$ 0,7	6,2 $\pm$ 0,5
Er**	3,66 $\pm$ 0,01	3,64 $\pm$ 0,12	Tl	-	0,30 $\pm$ 0,04
Eu	2,0 $\pm$ 0,1	2,0 $\pm$ 0,1	Tm**	0,54 $\pm$ 0,04	0,53 $\pm$ 0,03
F***	448 $\pm$ 18	447	U	1,69 $\pm$ 0,19	1,70 $\pm$ 0,07
Ga	23 $\pm$ 2	22 $\pm$ 1	V	416 $\pm$ 14	407 $\pm$ 15
Gd	6,8 $\pm$ 0,3	6,8 $\pm$ 0,3	Y	37 $\pm$ 2	36 $\pm$ 2
Ge	-	1,7 $\pm$ 0,2	Yb	3,5 $\pm$ 0,2	3,4 $\pm$ 0,2
Hf*	4,8 $\pm$ 0,2	5 $\pm$ 0,1	Zn	127 $\pm$ 9	127 $\pm$ 9
Ho*	1,33 $\pm$ 0,06	1,31 $\pm$ 0,07	Zr	188 $\pm$ 16	183 $\pm$ 6

Sem marcação: valor certificado; \* valor informativo; \*\* valor adicional; \*\*\* valor adicional a ser confirmado.

O material BCR-2 (*Basalto do Rio Columbia*), preparado pelo USGS em 1996 foi escolhido para o CQ por possuir valores suficientemente conhecidos e bem estabelecidos, permitindo que a rastreabilidade seja eficientemente demonstrada.

Os valores conhecidos de BCR-2 podem ser agrupados em valores certificados, informativos e adicionais e para cada um deles há uma incerteza, dada como 1 desvio padrão (DP). Elementos maiores, menores e elementos-traço comumente determinados em rochas possuem valores certificados. Alguns elementos que ocorrem em baixas concentrações são dados como informativos (Wilson 1997). Valores adicionais complementam os dados de elementos que

não haviam sido considerados durante a caracterização inicial. Estes novos valores foram, em sua maioria, calculados com dados de métodos primários, como IDMS, sendo tão confiáveis quanto os demais (Jochum & Nehring 2006).

Na Tabela 8 são mostrados os valores conhecidos (VC) de BCR-2 e suas incertezas dadas como 1 DP. Também são apresentadas a média  $\pm$  1 DP calculados com os dados fornecidos pelos laboratórios participantes da caracterização de BRP-1. Analitos cujas médias coincidem com o intervalo  $VC \pm 2*DP$ , têm sua rastreabilidade prontamente demonstrada. O intervalo  $CV \pm 2*DP$  foi estabelecido por corresponder a 95% de probabilidade.

Elementos que não tiveram sua rastreabilidade demonstrada (Be, Ge, In, Sb, Sn, Tl e S por falta de valores e incertezas conhecidos para comparação) terão valores informativos. O Ni é o único elemento cujo valor médio não está compreendido entre o  $VC \pm 2*DP$ . Porém, o valor conhecido para Ni em BCR-2 é baseado em apenas um resultado obtido por Vendemiatto & Enzweiler (2001) utilizando WD-XRF. Por isso, acredita-se que o valor médio de  $13 \pm 2$  seja mais apropriado, o que permite incluir o Ni na lista de elementos que atendem ao critério de certificação.

Para os demais elementos a rastreabilidade dos valores de BRP-1 aos valores de BCR-2 é demonstrada pela coincidência do valor médio, calculado com os dos fornecidos pelos laboratórios, com os valores conhecidos para BCR-2.

Os constituintes de BRP-1 que atendem ao critério de certificação são apresentados na Tabela 8, para cada um são mostrados os valores de referência (VR), suas incertezas (Incert) a 95% de probabilidade, técnicas analíticas usadas na caracterização (entre parênteses está indicado o número de laboratórios que usaram cada técnica analítica) e a percentagem de dados excluídos.

TABELA 8 – Valores de referência (VR) para BRP-1, incertezas expandidas (Incert), técnicas analíticas e percentagens de dados excluídos para os analitos que atendem ao critério de certificação.

Analito	VR	Incert (95%)	Técnicas	Excluídos (%)
	<i>% (m/m)</i>			
SiO <sub>2</sub>	50,4	0,11	XRF (18), ICP-OES (2)	5,2
TiO <sub>2</sub>	3,81	0,04	XRF (18), ICP-OES (3), ICP-MS(1)	9,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,45	0,10	XRF (18), ICP-OES (2)	16,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Total	15,6	0,10	XRF (16), ICP-OES (2)	17,5
MnO	0,215	0,003	XRF (17), ICP-OES (4), ICP-MS (1)	4,7
MgO	3,91	0,03	XRF (15), ICP-OES (3), ICP-MS (1)	19,7
CaO	7,94	0,05	XRF (17), ICP-OES (4), ICP-MS (1)	10,9
Na <sub>2</sub> O	2,71	0,03	XRF (16), ICP-OES (3), ICP-MS (1), AAS (1)	7,6
K <sub>2</sub> O	1,52	0,01	XRF (16), ICP-OES (4), ICP-MS (1)	15,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,63	0,01	XRF (18), ICP-OES (4), ICP-MS (1)	12,7
	<i>mg.kg<sup>-1</sup></i>			
Ba	556	10	XRF (8), ICP-OES (2), ICP-MS (9), INAA (1), LA-ICP-MS (1)	23,5
Ce	93,3	1,4	XRF (1), ICP-OES (1), ICP-MS (11), INAA (1), LA-ICP-MS (1)	26,2
Co	37,9	1,3	XRF (3), ICP-OES (1), ICP-MS (8), INAA (1), LA-ICP-MS (1)	37,1
Cr	12,3	1,1	XRF (3), ICP-OES (1), ICP-MS (7), INAA (1)	30,4
Cs	0,36	0,02	ICP-MS (12), LA-ICP-MS (1)	1,4
Cu	161	3	XRF (7), ICP-OES (4), ICP-MS (6), LA-ICP-MS (1), AAS (1)	17,3
Dy	8,4	0,3	ICP-MS (11) , LA-ICP-MS (1)	2,9
Er	4,16	0,10	ICP-MS (9) , LA-ICP-MS (1)	6,3
Eu	3,40	0,07	ICP-MS (10), INAA (1), LA-ICP-MS (1)	6,7
Ga	24,7	0,9	XRF (12), ICP-MS (8), LA-ICP-MS (1)	17,5
Gd	10,5	0,3	ICP-MS (10), LA-ICP-MS (1)	18,4
Hf	7,9	0,2	ICP-OES (1), ICP-MS (10), INAA (1), LA-ICP-MS (1)	13,8
Ho	1,62	0,04	ICP-OES (1), ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1)	4,7
La	42,1	1,1	XRF (6), ICP-OES (2), ICP-MS (12), INAA (1), LA-ICP-MS (1)	5,7
Lu	0,51	0,01	ICP-MS (10), INAA (1), LA-ICP-MS (1)	11,8
Nb	30	1	XRF (9), ICP-MS (11) , LA-ICP-MS (1)	14,3
Nd	51,6	0,7	XRF (2), ICP-OES (1), ICP-MS (10), LA-ICP-MS (1)	25,5
Ni	23,7	1,3	XRF (6), ICP-MS (8), LA-ICP-MS (1)	21,8
Pb	5,5	0,3	XRF (7), ICP-MS (12), LA-ICP-MS (1)	11,8
Pr	12,4	0,2	ICP-MS (10), LA-ICP-MS (1)	5,9
Rb	35,2	0,9	XRF (11), ICP-MS (11), INAA (1), LA-ICP-MS (1)	16,2

Continua na próxima página

TABELA 8 – Continuação – Valores de referência (VR) para BRP-1, incertezas expandidas (Incert), técnicas analíticas e percentagens de dados excluídos para os analitos que atendem ao critério de certificação.

Analito	VR <i>mg.kg<sup>-1</sup></i>	Incert (95%)	Técnicas	Excluídos (%)
Sc	29,2	0,8	XRF (5), ICP-OES (3), ICP-MS (6), INAA (1)	8,9
Sm	11,1	0,2	XRF (1), ICP-MS (12), INAA (1), LA-ICP-MS (1)	0
Sr	492	7	XRF (12), ICP-OES (2), ICP-MS (10)	4,1
Ta	1,88	0,08	ICP-MS (9), INAA (1), LA-ICP-MS (1)	4,3
Tb	1,53	0,07	ICP-OES (1), ICP-MS (11), INAA (1), LA-ICP-MS (1)	1,3
Th	4,0	0,1	XRF (1), ICP-MS (10), INAA (1)	24
Tm	0,57	0,01	ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1)	0
U	0,82	0,02	XRF (1), ICP-MS (12), LA-ICP-MS (1)	5
V	391	6	XRF (10), ICP-OES (3), ICP-MS (5)	17,9
Y	42,9	0,7	XRF (9), ICP-OES (3), ICP-MS (12), LA-ICP-MS (1)	8,2
Yb	3,45	0,11	ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1)	10,5
Zn	141,8	2	XRF (10), ICP-OES (3), ICP-MS (6), INAA (1), AAS (1)	15,3
Zr	310	5	XRF (10), ICP-OES (2), ICP-MS (9), LA-ICP-MS (1)	13,2

Todos os valores de referência foram estabelecidos desde que incluíssem dados de duas ou mais técnicas analíticas independentes. Para Cs, Dy, Er, Gd, Pr, Tm e Yb os valores e incertezas foram calculados com dados de 10 ou mais laboratórios, dos quais, um contribuiu com dados de LA-ICP-MS e o restante com ICP-MS. Estas técnicas não são independentes quanto ao sistema de separação e detecção dos íons, que ocorre no espectrômetro de massas. Porém, são totalmente independentes quanto aos procedimentos de preparação de amostras e calibração. A independência dos dados é reforçada, pois mesmo dentre os laboratórios que utilizaram ICP-MS empregaram diferentes métodos de calibração dos instrumentos (com soluções multi-elementares e com MRC preparados como as amostras) e de abertura das amostras como dissolução por ácidos e por fusão. Por isso, acredita-se na independência dos dados de Cs, Dy, Er, Gd, Pr, Tm e Yb o que permite incluí-los junto aos demais elementos que atendem ao critério de certificação.

Todos os valores de referência de BRP-1 foram calculados com no mínimo 10 conjuntos de dados obtidos por duas ou mais técnicas. O excelente fechamento 100,0 % e o grande volume de dados considerados para os cálculos dos valores de referência e incertezas servem de indicativo da robustez e da confiabilidade dos valores de referência propostos.

A maioria das incertezas, para os 44 analitos listados na Tabela 8, é menor ou igual a incerteza alvo (isto é, as incertezas  $\leq 1/3$  da incerteza calculada pela função de Horwitz),

conforme originalmente proposto. Nenhum componente de *bias* entre métodos foi considerado para o cálculo das incertezas, uma vez que a média de cada método analítico (quando utilizado por dois ou mais laboratórios) coincide com o intervalo valor de referência  $\pm$  sua incerteza. Os dados considerados para os cálculos, valores, incertezas e a incerteza alvo são apresentados em gráficos no ANEXO B.

Os analitos que não atenderam ao critério de certificação são apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 – Valores de informativos (VI), incertezas (Incert) ao nível de confiança de 95% para BRP-1, técnicas analíticas e percentagens de dados excluídos

Analito	VI	Incert (95%)	Técnicas	Excluídos (%)
	<i>% (m/m)</i>			
FeO	10,4	0,2	Titulação (2), UV-Vis (1)	0
PF	0,50	0,1	Gravimetria (13)	22
	<i>mg.kg<sup>-1</sup></i>			
Be	1,76	0,13	ICP-MS (8)	0
Cd	0,16	0,09	ICP-MS (4)	0
F	715	16	EIS (1)	0
Ge	1,7	0,4	ICP-MS (3), LA-ICP-MS (1)	0
In	0,12	0,01	ICP-MS (2)	0
Li	7,1	0,2	ICP-MS (5)	10
Mo	1,5	0,1	XRF (1), ICP-MS (6), LA-ICP-MS (1)	12
S	387	15,5	XRF (2), ICP-OES (1)	12,5
Sb	0,06	0,01	ICP-MS (2), LA-ICP-MS (1)	0
Sn	2,6	0,5	ICP-MS (4)	0
Tl	0,13	0,01	ICP-MS (5)	18,8

A maioria dos laboratórios nacionais utilizou apenas XRF para a caracterização de BRP-1, por isso contribuíram principalmente para a certificação dos elementos, menores e dos traços abundantes em rochas; como Ba, Ce, Nb, Rb Sr, V e Zr. Em contrapartida a maioria dos laboratórios internacionais além de utilizarem XRF ou ICP-OES, para determinação destes elementos, também forneceram dados obtidos com ICP-MS, o que permitiu que diversos elementos-traço que ocorrem em baixas concentrações, como os ETR, fossem certificados.

Os dados de Co foram usados para ilustrar o procedimento de identificação de *outliers*. Este elemento foi escolhido por apresentar a maior percentagem de dados excluídos.

Primeiramente os 22 conjuntos de dados de Co, fornecidos por 20 laboratórios, foram arranjados numa planilha. Em seguida, os dados fornecidos para BCR-2 foram comparados com

o valor de referência para Co em BCR-2  $\pm 2$  desvios padrão ( $37 \pm 6$  mg.kg<sup>-1</sup>, faixa pontilhada), a Figura 14(A) contém os resultados.

Depois disso, o valor médio de Co de cada laboratório foi comparado com o intervalo estabelecido pela mediana das médias  $\pm 1,5$  vezes a incerteza calculada pela função de Horwitz ( $38,2 \pm 6,1$ ), faixa pontilhada, Figura 14 (B). Valores além desta faixa foram excluídos.

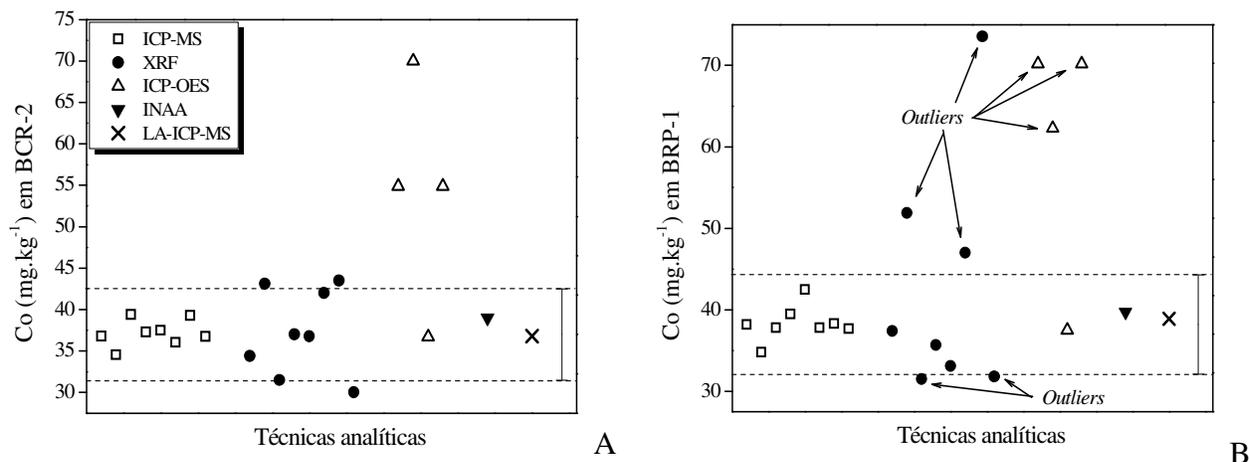


FIGURA 14 – Identificação de *outliers* entre os dados de Co. (A) comparação dos dados fornecidos para Co em BCR-2 com o valor recomendado  $\pm 2$  desvios padrão ( $37 \pm 6$ ), faixa pontilhada. E (B), identificação de *outliers* entre os dados de BRP-1, a faixa pontilhada delimita intervalo dado pela mediana das médias  $\pm 1,5$  vezes a incerteza calculada pela função de Horwitz.

A mesma tendenciosidade evidenciada nos dados do material de controle de qualidade (BCR-2) é percebida nos dados fornecidos para BRP-1. A exclusão dos dados dos laboratórios indicados na Figura 14(B) é duplamente justificada, isto é, pela falta de consistência destes dados em relação aos demais e pelo fato destes laboratórios terem fornecido dados para BCR-2 que estão além da faixa delimitada pelo valor recomendado  $\pm 2$  desvios padrão. Indicando que se trata de um erro sistemático que ocorreu tanto para o material de CQ quanto para BRP-1.

Em seguida a consistência dos dados foi avaliada pelo teste de normalidade Shapiro-Wilk, a 5% de significância. A Figura 15 mostra um histograma das médias dos laboratórios após a exclusão dos *outliers* indicados na Figura 14(A). O teste Shapiro-Wilk, o qual revelou que os dados possuem distribuição normal ( $P > 0,05$ ).

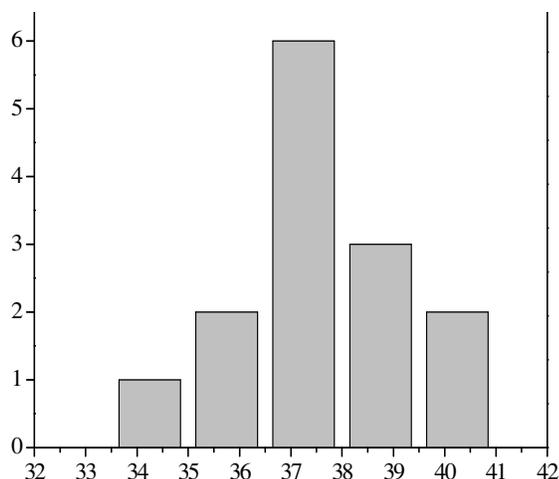


FIGURA 15 – Histograma dos dados de Co após exclusão dos outliers.

Depois de verificar que os dados possuem uma distribuição unimodal e aproximadamente normal, a media das médias foi indicada como valor de referência e a incerteza calculada seguindo o procedimento descrito no Guia 35 (2006) da ISO. A Tabela 10 contém os resultados da ANOVA de dois fatores.

TABELA 10 – ANOVA dos dados de Co obtidos na caracterização após a exclusão dos outliers.

Fonte da variação	MQ
Entre laboratórios (E.L.)	15,0193
Entre frascos (E.F.)	1,7945
Erro do modelo (erro)	1,1209

Seguindo o procedimento descrito acima para o cálculo das incertezas, têm-se;

- ✓ A incerteza da média:

$$s_{\text{média}}^2 = \frac{15,0193 - 2,781 \times 0,2418 - 1,1209}{14} = 0,2378$$

(p é o número de dados dos 14 conjuntos restantes após as exclusões; n=62).

- ✓ A incerteza devida à heterogeneidade:

$$s_{\text{heterogeneidade}}^2 = \frac{1,7945 - 1,1209}{2,786} = 0,2418$$

A incerteza combinada:

$$u_{\text{combinada}} = (s_{\text{média}}^2/p + s_{\text{heterogeneidade}}^2)^{1/2} = (0,2378 + 0,2418)^{1/2} = (0,4117)^{1/2} = 0,64$$

E finalmente, a incerteza expandida:

$$U = k * u_{\text{combinada}} = 2 * 0,64 \approx 1,3$$

⇒ O valor de referência para o cobalto em BRP-1 é  $37,9 \pm 1,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Para certificar um MR um prazo de validade deve ser estipulado, porém o pó de uma rocha não é degradado em curtos períodos de tempo, quando apropriadamente acondicionado. O que torna difícil estimar uma data de validade para MRs de rocha. Por isso, acredita-se que os valores e incertezas de BRP-1 não necessitaram de correções devido a decomposição do material, permanecendo inalterados enquanto o material for usado.

## 6- CONCLUSÃO

A preparação física, a avaliação da homogeneidade, a caracterização química e a atribuição de valores para BRP-1, seguiram procedimentos metrologicamente válidos para a certificação de um material de referência. A preparação física, realizada pelo método normalmente empregado para esta finalidade pelo USGS, resultou em 1920 frascos, nos quais todos os elementos maiores, menores e 14 elementos traço (Ba, Ce, Cu, Ga, Nb, Rb, S, Sc, Sr, V, Y, Zn e Zr) são suficientemente homogêneos. Além disto, foi possível demonstrar que BRP-1 é suficientemente homogêneo em condições mais rigorosas que as mínimas que um MR deve possuir.

O teste de homogeneidade dentro do frasco, realizado com  $\mu$ -SXRF, permitiu que pela primeira vez a massa mínima de um amplo conjunto de elementos fosse estimada para MRs de rocha. O critério de homogeneidade foi atingido para porções de 1 mg, para os elementos mais abundantes nos materiais investigados e em alíquotas de 1 a 15 mg para elementos-traço, exceto Zr em GSP-2.

Apesar de BRP-1 ser homogêneo para porções de 12 mg, durante a sua caracterização a menor alíquota analisada foi de 40 mg, sendo esta a indicada para reproduzir os valores de referência. Esses valores de massa mínima são significativamente menores que os recomendados para a maioria dos MR disponíveis, indicando que BRP-1 é adequado para o uso em técnicas analíticas que empregam alíquotas nesta ordem.

Valores de referência com incertezas apropriadas aos usos de um MR geológico puderam ser estabelecidos para 44 constituintes de BRP-1. Adicionalmente, foram atribuídos valores indicativos para PF, FeO e 11 elementos-traço.

Portanto, BRP-1 pode ser usado para controle e garantia de qualidade de resultados e em calibrações para amostras de matriz silicática, devido à robustez da sua caracterização e por seus valores de referência possuírem comprovada rastreabilidade.

## 7- REFERÊNCIAS

- Abbey S. 1992. Evaluation and application of reference materials for the analysis of rocks and minerals. *Chemical Geology*, **95**:123-130.
- BCR 1997. Guidelines for the production and certification of BCR reference materials. (Acessado em 02/2006: <http://www.eie.gr/iopc/softcrm/index.html>).
- Chayes F. 1951. A Cooperative Investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. Part 5 Modal analysis of the granite and diabase test rocks. *Geological Survey Bulletin*, **980**:59-68.
- De Bièvre P. 2006. Looking for the ‘appropriate’ Certified Reference Material (CRM). *Accreditation and Quality Assurance*, **10**:519-520.
- Dybczyński R., Danko B. & Polkowska-Motrenko H. 2000. NAA study on homogeneity of reference materials and their suitability for microanalysis techniques. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **245**:97-104.
- Dybczyński R. 2002. Preparation and use of reference materials for quality assurance in inorganic trace analysis. *Food Additives and Contaminants*, **19**:928-938.
- Dybczyński R., Danko B., Kulisa K., Maleszewska E., Polkowska-Motrenko H., Samczyński Z. & Szopa Z. 2004. Preparation and preliminary certification of two new Polish CRMs for inorganic trace analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **259**:409-413.
- Emons H., Fajgelj A., van der Veen A.M.H. & Watters R. 2006. New definitions on reference materials. *Accreditation and Quality Assurance*, **10**:576-578.
- EURACHEM/CITAC 2003. Traceability in Chemical Measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement. 43p.
- Fairbairn H.W. 1951. A Cooperative Investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. Part 1 Preparation and distribution of the samples. *Geological Survey Bulletin*, **980**:1-6.
- Fearn T. & Thompson M. 2001. A new test for “Sufficient Homogeneity”. *Analyst*, **126**:1414-1417.
- Flanagan F.J. 1986. Reference samples in geology and geochemistry. *Geostandards Newsletter*, **10**:191-264.
- Federer W.T. 1968. Non-negative estimators for components of variance. *Journal of Royal Statistical Society*, **17**:171-174.

- Friese K.C., Grobecker K.H. & Wätjen N.D.U. 2001. Development of an electrothermal vaporization ICP-MS method and assessment of its applicability to studies of the homogeneity of reference materials. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **370**:499-507.
- GeoPT™ 2002. Protocol for the operation of GeoPT™ proficiency testing. An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories report on round. International Association of Geoanalysts. 13p.
- Govil P.K. & Narayana B.L. 1999. New reference material of dunite rock, NGRI-UMR: Preparation and evaluation. *Geostandards newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **23**:77-85.
- Govindaraju K. 1982. Report (1967-1981) on 4 ANRT rock reference samples - diorite DR-N, Serpentine UB-N, Bauxite BX-N and Disthene DT-N. *Geostandards newsletter*, **6**:91-159.
- Govindaraju K. 1987. 1987 Compilation report on ailsa craig granite ac-e with the participation of 128-GIT-IWG laboratories. *Geostandards newsletter*, **11**:203-255.
- Govindaraju K. 1994. 1994 Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards newsletter*, **18**:331-331.
- Grubbs F.E. 1969. Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technometrics*, **11**: 1-21.
- Hatje V., Dos Santos D.S.S. & Korn M.D.A. 2006. Preparation of an estuarine sediment quality control material for the determination of trace metals. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **17**:357-363.
- Hinton R.W. 1997. A brilliant future for microanalysis?. *Analyst*, **122**:1187-1192.
- Holcombe G., Lawn R. & Sargent M. 2004. Improvements in efficiency of production and traceability for certification of reference materials. *Accreditation and Quality Assurance*, **9**:198-204.
- Horwitz W. & Albert R. 1995. Precision in analytical measurements: Expected values and consequences in geochemical analyses. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **351**:507-513.
- GUM 2000. Guide to the expression of uncertainty in measurement. International Organization for Standardization. Geneva, 34p.

- Ingamells C.O. & Switzer P. 1973. Proposed sampling constant for use in geochemical analysis. *Talanta*, **20**:547-568.
- ISO Guide 30. 1992. Terms and definitions used in connection with reference materials. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland, 8p.
- ISO Guide 31. 2000. Reference materials - Contents of certificates and labels. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland, 7p.
- ISO Guide 33. 1989. Uses of certified reference materials. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland, 23p.
- ISO Guide 34. 2000. General requirements for the competence of reference material producers. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland, 22p.
- ISO Guide 35. 1989. Certification of reference materials-General and statistical principles. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 32p.
- ISO Guide 35. 2006. Reference materials - General and statistical principles for certification. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 64 p.
- Johnson W.M. 1991. Use of geochemical reference materials in a quality control/quality assurance program. *Geostandards Newsletter*, **15**:23-31.
- Jenkins R. & Vries J.L. 1970. *Practical X-ray spectrometry*. Springer-Verlag, New York, 198p.
- Jochum K.P. & Nehring N.L. 2006. BCR-2: GeoReM preferred values. (Acessado em 03/2007: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/start.asp>).
- Kane J.S. 2001. The use of reference materials: A tutorial. *Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **25**:7-22.
- Kane J.S. 2004. Report of the International Association of Geoanalysts on the Certification of Penrhyn Slate, OU-6. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **28**:53-80.
- Kane J.S. & Potts P.J. 1999. An interpretation of ISO guidelines for the certification of geological reference materials. *Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **23**:209-221.
- Kane J.S. & Potts P.J. 2002. Traceability in Geochemical Analysis. *Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **26**:171-180.
- Kane J.S., Potts P.J., Wiedenbeck M., Carignan J. & Wilson S.A. 2003. International Association of Geoanalysts protocol for the certification of geological and environmental reference materials, *Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **27**:227-244.

- Kane J.S., Siems D.F. & Arbogast B.F. 1992. Geochemical exploration reference samples GXR-1 to GXR-4 and GXR-6: Evaluation of homogeneity based on high precision analyses. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **16**:45-54.
- Kempnaers L., Vincze L. & Janssens K. 2000. The use of synchrotron micro-XRF for characterization of the micro-heterogeneity of heavy metals in low-Z reference materials. *Spectrochimica Acta Part B*, **55**:651-669.
- Kempnaers L., Janssens K., Jochum K.P., Vincze L., Vekemans B., Somogyi A., Drakopoulos M. & Adams F. 2003. Micro-heterogeneity study of trace elements in USGS, MPI-DING and NIST glass reference materials by means of synchrotron micro-XRF. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, **18**:350-357.
- Kurfürst U., Grobecker K.H. & Stoepler M. 1984. Trace elements. In: Bratter P. & Schramel P. (eds.) *Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology*. Berlin. 591-601.
- Kurfürst U., Pauwels J., Grobecker K. H., Stoepler M. & Muntau H. 1993. Micro-heterogeneity of trace elements in reference materials - determination and statistical evaluation. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **345**: 112-120.
- Kratochvil B., Wallace D. & Taylor J.K. 1984. Sampling for chemical analysis. *Analytical Chemistry*, **56**:113-129.
- Lankosz M., Szczerbowska-Boruchowska M., Chwiej J., Ostachowicz J., Simionovici A. & Bohic S. 2004. Research in quantitative microscopic X-ray fluorescence analysis. *Spectrochimica Acta part B-Atomic Spectroscopy*, **59**:1517-1521.
- Linhares P.S. & Barbosa R.M. 1982. Resultado Preliminares (1978-1972) do estudo interlaboratorial das rochas Basalto (BB-1) e Granito (GB-1) do Departamento de Geoquímica do Instituto de geociências da UFBA. In: XXXII Congresso Brasileiro de Geologia, 1982, Salvador. *Anais do Congresso*, **5**:1945-1951.
- Linhares P.S. 1987. Estágio atual do Estudo Cooperativo Interlaboratorial das amostras padrões: Granito (GB-1) e Basalto (BB-1). In: I Congresso Brasileiro de Geoquímica, Porto Alegre. *Anais do Congresso*, **2**:327-340.
- Linsinger T.P.J., Pauwels J., van der Veen A.M.H., Schimmel H. & Lamberty A. 2001. Homogeneity and stability of reference materials. *Accreditation and Quality Assurance*, **6**:20-25.

- Miller-Ihli N.J. & Baker S.A. 2001. Homogeneity assessments using ultrasonic slurry sampling coupled with electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, **56**:1673-1686.
- Makishima A. & Nakamura E. 2006. Determination of major, minor and trace elements in silicate samples by ICP-QMS and ICP-SFMS applying isotope dilution-internal standardization (ID-IS) and multi-stage internal standardization. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **30**:245-271.
- Pauwels J., Lamberty A. & Schimmel H. 1998. Homogeneity testing of reference materials. *Accreditation and Quality Assurance*, **3**:51-55.
- Pauwels J., Lamberty A. & Schimmel H. 1998a. The determination of the uncertainty of reference materials certified by laboratory intercomparison. *Accreditation and Quality Assurance*, **3**:180-184.
- Pauwels J., van der Veen A., Lamberty & Schimmel. 2000. Evaluation of uncertainty of reference materials. *Accreditation and Quality Assurance*, **5**:95-99.
- Pérez C.A., Radtke M., Sanchez H.J., Tolentino H., Neuenschwander R.T., Barg W., Rubio M., Bueno M.I.S., Raimundo I.M. & Rohwedder J.J.R. 1999. Synchrotron radiation X-ray fluorescence at the LNLS: Beamline instrumentation and experiments. *X-Ray Spectrometry*, **28**:320-326.
- Potts P.J. 1987. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Chapman and Hall, New York, 622pp.
- Potts P.J. & Kane J.S. 1992. Terminology for geological reference material values - a proposal to the international-organization for standardization (ISO), producers and users. *Geostandards Newsletter*, **16**:333-341.
- Potts P.J. & Kane J.S. 2005. International association of geoanalysts certificate of analysis: Certified reference material OU-6 (Penrhyn slate). *Geostandards and Geoanalytical Research*, **29**:233-236.
- Potts P.J., Williams-Thorpe O. & Webb P.C. 1997. The bulk analysis of silicate rocks by portable X-ray fluorescence: Effect of sample mineralogy in relation to the size of the excited volume. *Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **21**:29-41.
- Pretorius W., Weis D., Williams G., Hanano D., Kieffer B. & Scoates J. 2006. Complete trace elemental characterisation of granitoid (USGS G-2, GSP-2) reference materials by high

- resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **30**:39-54.
- Roelandts I. 1991. A look at various procedures for evaluation of “best” values in geochemical reference materials. *Spectrochimica acta part B*, **46**:1639-1652.
- Roszbach M., Ostapczuk P., & Emons H. 1998. Microhomogeneity of candidate reference materials: Comparison of solid sampling Zeeman-AAS with INAA. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **360**:380-383.
- Roszbach M. & Grobecker K.H. 1999. Homogeneity studies of reference materials by solid sampling - AAS and INAA. *Accreditation and Quality Assurance*, **4**:498-503.
- Roszbach M. & Zeiler E. 2003. Assessment of element-specific homogeneity in reference materials using microanalytical techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **377**:334-339.
- Vendemiatto M. A. & Enzweiler J. 2001. Routine control of accuracy in silicate rock analysis by X-ray fluorescence spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **25**:283-291.
- VIM 2003. International Vocabulary of basic and general standard terms in metrology. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland, 75p.
- Vincze L., Janssens k., Adams F. & Jones K. W. 1995. A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers. Part 3. Polarized polychromatic radiation, homogeneous samples. *Spectrochimica Acta. Part B*, **50**:1481-1500.
- Wilson S.A. 1997. The collection, preparation, and testing of USGS reference material BCR-2, Columbia River, Basalt, U.S. Geological Survey, Open-File Report 98.
- Rasberry S.D. & Gills T.E. 1991. The certification, development and use of standard reference materials. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **46**:1577-1582.
- Petrov L.L., Anchutina E.A., Kornakov Y.N. & Perikova L.A. 2003. Optimization of an interlaboratory program for the certification of a multi-element plagiogneiss reference material. *Spectrochimica Acta. Part B*, **58**:265-275.
- Thompson M., Ellison S.L.R. & Wood R. 2006. The international harmonized protocol for the proficiency testing chemical analytical laboratories. *Pure Applied Chemistry*, **78**:145-196.
- Tong C., Zhou S., Li J, Liu X. & Wu J. 2005. The Preparation and Characteristics of the Geochemical Certified Reference Material BEM (Emeishanr Basalt). *Geostandards and Geoanalytical Research*, **29**:225-231.

- Ulberth F. 2006. Certified reference materials for inorganic and organic contaminants in environmental matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **386**:1121-1136.
- Uriano G.A. & Gravatt C.C. 1977. The role of reference materials and reference methods in chemical analysis. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **6**:363-441.
- van der Veen A.M.H., Linsinger T. & Pauwels J. 2001. Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Homogeneity study. *Accreditation Quality Assurance*, **6**:26-30.
- Yan M., Wang C., Gu T., Chi Q. & Zhang Z. 1998. Platinum-group elements geochemical certified reference materials (GPT 1-7). *Geostandards newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **22**:235-246.
- Wang Y., Gao Y., Wang X., Wu S. & Gu T. 2004. Investigations into the preparation of ultra-fine particle size geochemical reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **28**:113-121.
- Zeisler R. 1998. Reference material for small-sample analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **360**:376-3794.

## ANEXO A

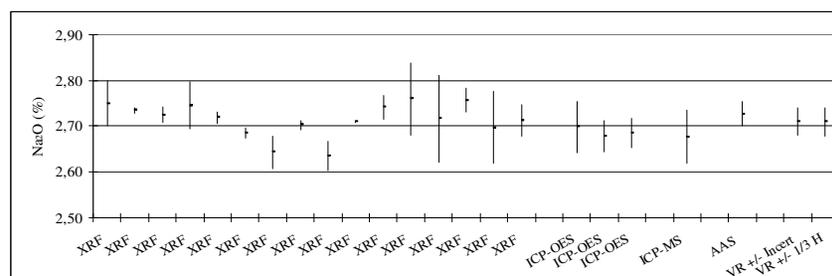
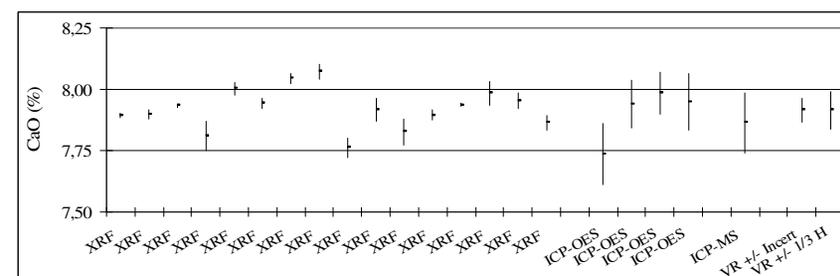
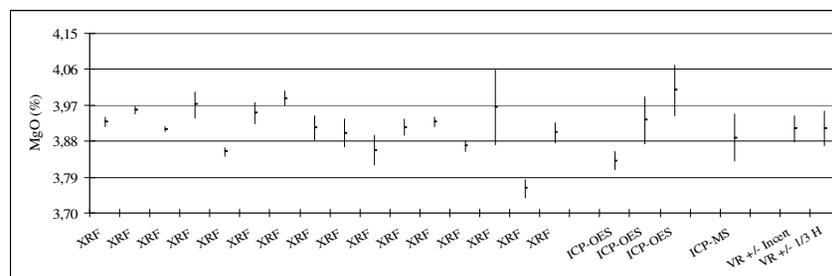
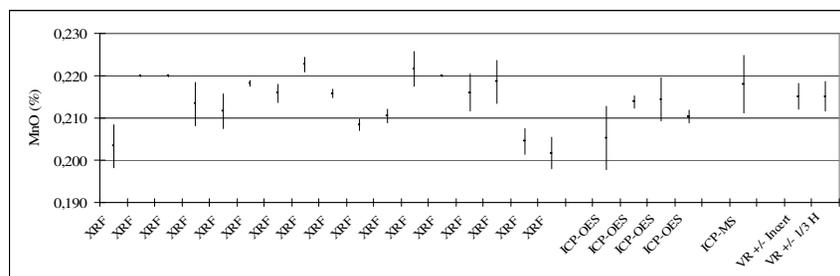
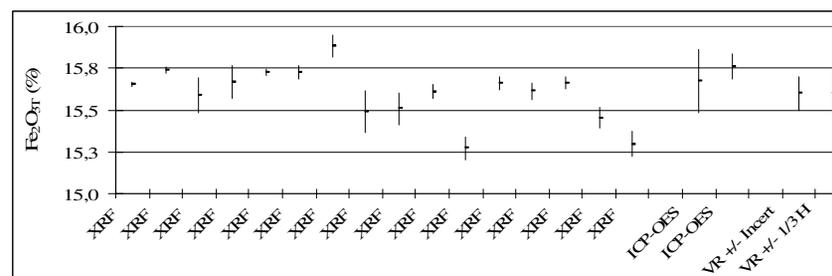
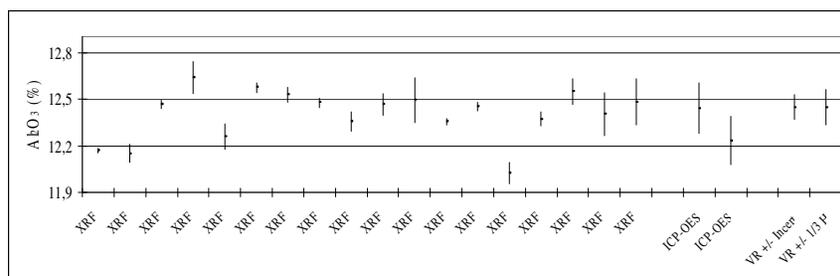
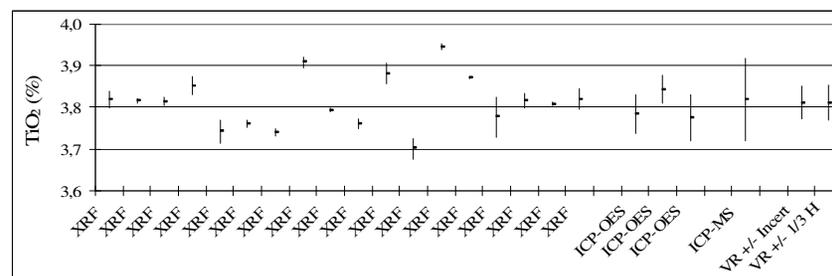
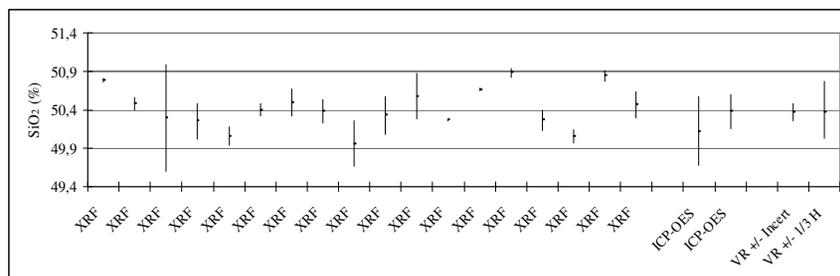
Dados usados no teste de homogeneidade entre frascos (R = repetição, óxidos em g/100g e traços em mg.kg<sup>-1</sup>)

Frasco	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ba	Ce	Cr	Cu	Ga	Nb	Nd	Ni	Pb
1	50,2	3,77	12,45	15,86	0,216	3,99	8,04	2,69	1,50	0,634	579	90	14,7	153	27	29,7	60	24	2
1R	50,1	3,76	12,44	15,76	0,214	3,97	8,05	2,70	1,51	0,634	580	95	16,7	151	27	29,5	58	20	5
2	50,0	3,78	12,38	15,75	0,214	3,96	8,03	2,67	1,51	0,630	573	97	18,3	153	24	29,5	61	23	5
2R	50,4	3,77	12,49	15,81	0,214	3,97	8,02	2,71	1,52	0,637	574	89	19	153	24	29,6	60	16	5
3	50,0	3,76	12,41	15,76	0,215	3,95	8,03	2,68	1,50	0,631	580	94	16,7	151	25	29,7	61	21	4
3R	50,2	3,76	12,44	15,80	0,217	3,97	8,03	2,69	1,53	0,636	581	92	15,4	151	24	29,5	57	19	5
4	50,2	3,77	12,44	15,83	0,215	3,98	8,03	2,72	1,52	0,637	582	98	16,5	150	26	29,8	57	22	6
4R	50,2	3,75	12,47	15,79	0,216	3,98	8,01	2,66	1,51	0,640	576	95	15	149	21	29,4	57	20	4
5	50,3	3,76	12,46	15,79	0,215	3,97	8,04	2,71	1,53	0,636	579	91	16,6	150	28	29,6	58	17	5
5R	50,2	3,77	12,44	15,76	0,213	3,96	7,98	2,71	1,50	0,639	573	98	17,4	150	24	29,6	49	19	5
6	50,1	3,78	12,38	15,77	0,213	3,95	8,02	2,68	1,50	0,636	570	92	15,8	153	24	29,5	53	17	4
6R	49,8	3,76	12,35	15,76	0,216	3,93	7,98	2,69	1,51	0,634	577	92	15	151	27	29,9	59	23	5
7	50,0	3,75	12,42	15,73	0,216	3,97	8,02	2,67	1,51	0,636	576	90	18,1	148	22	29,4	52	21	4
7R	50,2	3,78	12,39	15,86	0,217	3,97	8,06	2,69	1,51	0,636	573	98	17,1	152	24	29,7	59	23	4
8	50,2	3,78	12,42	15,84	0,213	3,98	8,01	2,69	1,51	0,634	582	95	18,7	157	28	29,8	59	22	5
8R	50,0	3,77	12,41	15,82	0,216	3,95	8,05	2,72	1,53	0,640	577	101	16,1	152	21	29,9	60	22	4
9	50,2	3,77	12,41	15,86	0,215	3,97	8,03	2,69	1,50	0,637	574	94	17,4	156	25	29,7	58	20	5
9R	50,1	3,75	12,42	15,78	0,217	3,95	8,00	2,70	1,52	0,635	573	91	15,4	154	21	29,7	59	22	4
10	50,0	3,78	12,42	15,72	0,217	3,98	8,02	2,68	1,51	0,631	578	91	17,8	151	23	29,8	58	19	6
10R	50,1	3,75	12,42	15,79	0,215	3,97	8,00	2,68	1,51	0,637	569	95	18,6	153	24	29,7	56	20	5
11	50,0	3,78	12,38	15,81	0,214	3,93	8,05	2,70	1,50	0,634	561	98	18,3	152	28	29,9	61	23	3
11R	50,0	3,77	12,38	15,73	0,215	3,91	7,98	2,69	1,51	0,635	573	91	17,1	146	25	29,3	56	23	5
12	50,1	3,80	12,40	15,72	0,213	4,00	8,04	2,70	1,50	0,628	584	94	18,9	155	25	29,7	57	22	5
12R	50,3	3,76	12,44	15,81	0,216	3,98	8,04	2,69	1,50	0,636	581	100	17,3	154	26	30,3	57	20	5
13	50,0	3,77	12,43	15,74	0,214	3,95	7,98	2,68	1,50	0,635	580	93	17,8	151	24	29,4	55	15	4
13R	50,1	3,77	12,40	15,80	0,214	3,96	8,02	2,69	1,50	0,635	574	97	17,1	150	25	29,8	54	18	4
14	50,3	3,77	12,44	15,89	0,216	3,98	8,03	2,71	1,52	0,638	581	98	16	154	23	29,8	61	17	5
14R	50,2	3,78	12,43	15,77	0,214	3,98	8,02	2,69	1,51	0,637	583	98	14,4	150	23	29,6	61	21	3
15	50,0	3,76	12,39	15,74	0,215	3,97	8,02	2,69	1,51	0,633	574	97	16,9	153	24	29,9	57	20	5
15R	50,1	3,77	12,42	15,78	0,212	3,95	8,00	2,69	1,51	0,641	578	97	16,6	152	25	29,5	55	20	4
16	50,1	3,77	12,41	15,73	0,213	3,99	8,04	2,67	1,50	0,636	570	92	15,9	147	24	29,4	51	21	4
16R	50,3	3,77	12,46	15,81	0,214	3,98	8,03	2,70	1,51	0,636	573	92	18,3	152	22	29,5	58	19	5
17	50,1	3,78	12,42	15,96	0,216	3,94	8,03	2,70	1,51	0,635	574	97	15,8	151	25	30,1	62	20	4
17R	50,1	3,76	12,42	15,79	0,214	3,96	8,02	2,69	1,50	0,640	580	94	17,8	152	25	29,7	60	22	6
18	50,2	3,77	12,43	15,89	0,214	3,98	8,04	2,71	1,51	0,636	578	96	16,8	155	25	29,6	60	16	5
18R	50,1	3,76	12,41	15,85	0,216	3,96	8,01	2,68	1,51	0,639	572	95	18,3	153	28	30	54	18	4
19	50,0	3,76	12,39	15,75	0,215	3,99	8,02	2,67	1,50	0,632	581	91	17	154	25	29,6	54	20	4
19R	50,0	3,77	12,41	15,74	0,213	3,95	8,03	2,70	1,51	0,634	573	98	16,8	150	26	30	58	19	7
20	50,0	3,76	12,39	15,78	0,214	3,96	8,04	2,68	1,51	0,634	583	93	14,5	150	24	29,9	59	23	5
20R	50,1	3,77	12,42	15,79	0,216	3,95	8,00	2,71	1,51	0,641	580	93	15,8	152	25	29,8	55	23	5

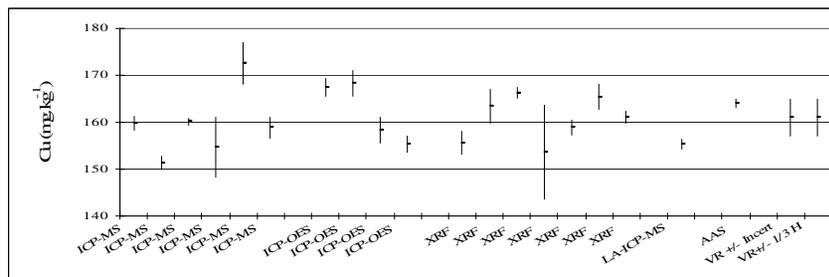
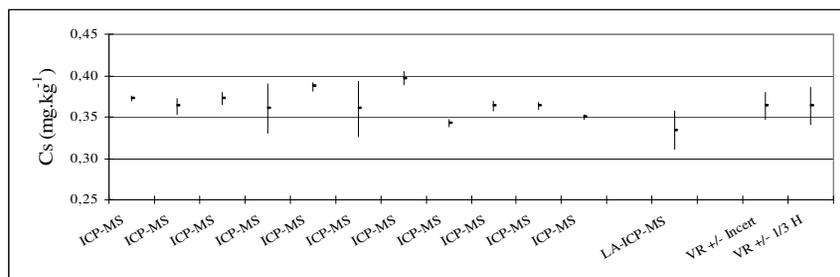
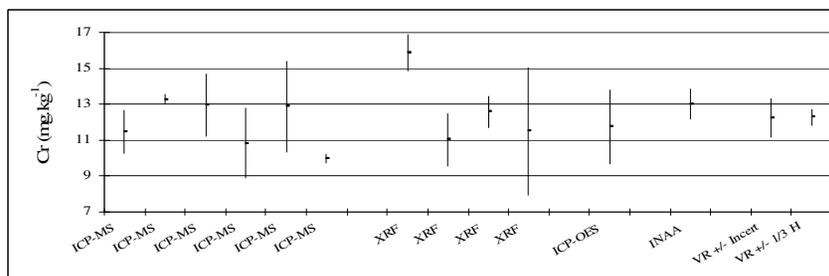
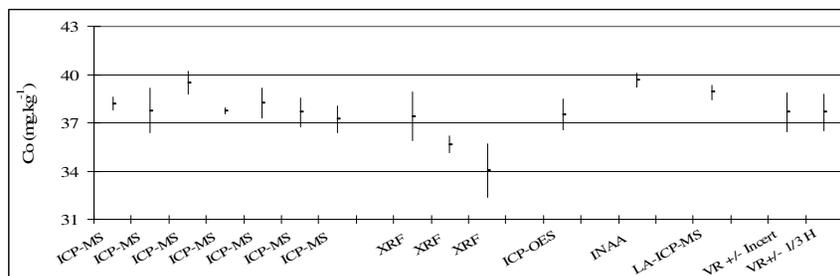
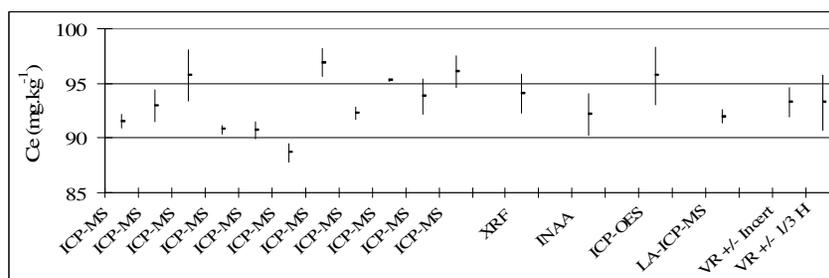
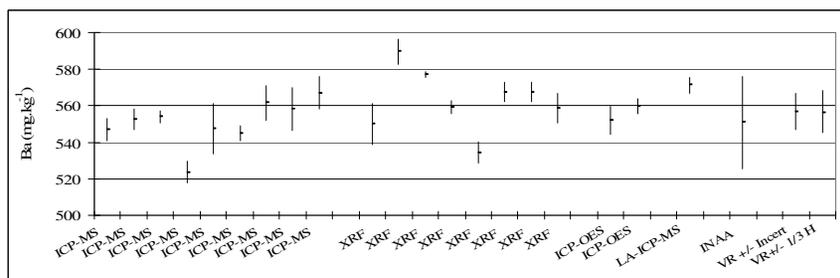
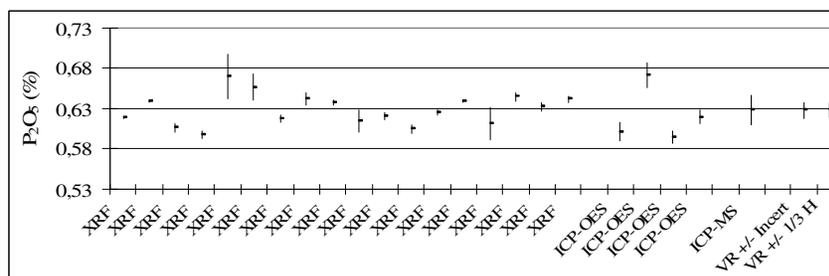
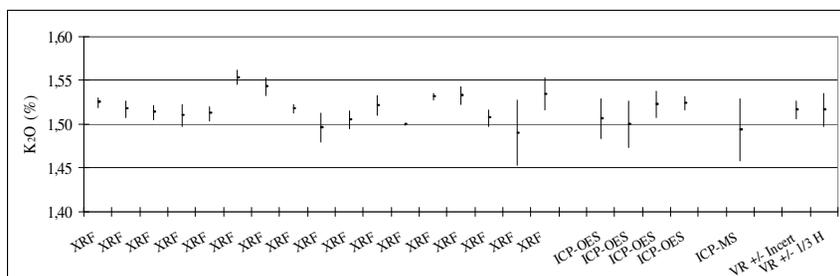
ANEXO A – Continuação - Dados usados no teste de homogeneidade entre frascos (R = repetição, óxidos em % m/m e traços em mg.kg<sup>-1</sup>)

Frasco	Rb	Nb	Nd	Ni	Pb	Rb	S	Sc	Sr	Nb	Nd	Ni	Pb	Rb	S	Sc	Sr	V	Y	Zn	Zr
1	42,0	29,7	60	24	2,4	42	413	25	496	29,7	59,9	24,1	2,4	42	413	25	496	492	38,7	142	308
1R	42,2	29,5	58	20	4,5	42,2	424	23	498	29,5	58,1	20,2	4,5	42,2	424	23	498	483	38,6	140	309
2	43,2	29,5	61	23	5	43,2	420	26	497	29,5	60,5	23,1	5	43,2	420	26	497	457	37,9	140	308
2R	42,3	29,6	60	16	4,6	42,3	424	25	496	29,6	60	16,4	4,6	42,3	424	25	496	490	39,6	145	309
3	43,3	29,7	61	21	4,4	43,3	413	25	498	29,7	61,3	20,9	4,4	43,3	413	25	498	494	38,9	143	309
3R	42,8	29,5	57	19	4,9	42,8	404	25	496	29,5	56,6	18,5	4,9	42,8	404	25	496	484	37,7	139	308
4	42,1	29,8	57	22	5,7	42,1	406	24	496	29,8	57,3	21,9	5,7	42,1	406	24	496	485	38,3	143	308
4R	42,7	29,4	57	20	4,4	42,7	396	27	494	29,4	56,8	20,3	4,4	42,7	396	27	494	480	38,9	139	307
5	43,1	29,6	58	17	5,2	43,1	412	24	497	29,6	58,1	17,3	5,2	43,1	412	24	497	489	38,9	142	308
5R	41,9	29,6	49	19	5,3	41,9	403	25	495	29,6	49,1	18,5	5,3	41,9	403	25	495	488	38,6	141	307
6	42,5	29,5	53	17	3,7	42,5	413	27	496	29,5	52,6	17,2	3,7	42,5	413	27	496	487	39,4	141	308
6R	42,8	29,9	59	23	4,6	42,8	395	23	496	29,9	58,8	22,9	4,6	42,8	395	23	496	490	38,4	143	307
7	42,9	29,4	52	21	4,3	42,9	418	25	498	29,4	52,3	20,9	4,3	42,9	418	25	498	480	38,8	142	308
7R	42,5	29,7	59	23	4	42,5	406	24	498	29,7	59,2	22,9	4	42,5	406	24	498	483	38,2	143	309
8	43,0	29,8	59	22	5,3	43	424	24	500	29,8	58,9	22,1	5,3	43	424	24	500	496	38,7	143	311
8R	42,4	29,9	60	22	3,9	42,4	412	24	496	29,9	60,4	22,1	3,9	42,4	412	24	496	487	37,9	142	308
9	43,0	29,7	58	20	5,1	43	417	23	497	29,7	57,6	20,4	5,1	43	417	23	497	487	38,7	142	309
9R	42,7	29,7	59	22	4	42,7	411	25	496	29,7	59,4	21,8	4	42,7	411	25	496	467	38,6	142	308
10	42,3	29,8	58	19	6	42,3	420	25	498	29,8	57,8	18,5	6	42,3	420	25	498	482	38,6	140	307
10R	42,5	29,7	56	20	5,3	42,5	416	26	495	29,7	56	20,3	5,3	42,5	416	26	495	486	38,5	142	308
11	43,2	29,9	61	23	3,1	43,2	412	26	497	29,9	60,6	23,2	3,1	43,2	412	26	497	479	38,6	144	308
11R	43,0	29,3	56	23	4,9	43	409	26	495	29,3	55,6	22,6	4,9	43	409	26	495	483	38,2	141	307
12	42,6	29,7	57	22	4,8	42,6	423	25	498	29,7	57,1	21,9	4,8	42,6	423	25	498	495	38,1	143	310
12R	43,1	30,3	57	20	4,8	43,1	413	23	497	30,3	56,5	19,8	4,8	43,1	413	23	497	491	38,4	144	308
13	43,1	29,4	55	15	3,8	43,1	414	25	497	29,4	54,7	15,2	3,8	43,1	414	25	497	493	38,4	144	308
13R	42,9	29,8	54	18	4,1	42,9	411	25	496	29,8	53,8	17,7	4,1	42,9	411	25	496	487	39,1	142	309
14	42,8	29,8	61	17	5,1	42,8	411	23	497	29,8	60,5	16,8	5,1	42,8	411	23	497	479	38,4	143	309
14R	43,0	29,6	61	21	3,1	43	414	25	494	29,6	60,5	20,8	3,1	43	414	25	494	490	38,3	140	309
15	43,3	29,9	57	20	5,1	43,3	405	24	495	29,9	57,2	19,7	5,1	43,3	405	24	495	486	38,2	142	308
15R	42,9	29,5	55	20	3,9	42,9	417	26	496	29,5	55,3	20,1	3,9	42,9	417	26	496	480	37,7	139	307
16	42,4	29,4	51	21	3,7	42,4	400	25	493	29,4	50,5	20,5	3,7	42,4	400	25	493	477	38,8	140	306
16R	42,7	29,5	58	19	4,9	42,7	411	25	496	29,5	57,7	19,4	4,9	42,7	411	25	496	491	39,5	143	309
17	43,6	30,1	62	20	3,8	43,6	407	25	497	30,1	61,6	20	3,8	43,6	407	25	497	485	38	144	308
17R	43,2	29,7	60	22	5,6	43,2	410	24	497	29,7	60,3	22	5,6	43,2	410	24	497	496	38,9	143	309
18	42,6	29,6	60	16	4,7	42,6	411	25	495	29,6	59,5	16,1	4,7	42,6	411	25	495	475	38,8	142	308
18R	42,9	30	54	18	4,1	42,9	415	27	495	30	54,2	17,9	4,1	42,9	415	27	495	478	38,6	145	308
19	42,7	29,6	54	20	4,4	42,7	412	24	496	29,6	54,2	20,2	4,4	42,7	412	24	496	471	38,8	144	308
19R	42,4	30	58	19	6,7	42,4	409	25	495	30	58	18,9	6,7	42,4	409	25	495	478	37,9	141	308
20	42,9	29,9	59	23	5	42,9	412	25	496	29,9	59,3	22,6	5	42,9	412	25	496	494	37,9	140	308
20R	43,0	29,8	55	23	5,2	43	410	25	498	29,8	55,2	23	5,2	43	410	25	498	493	38,3	143	309

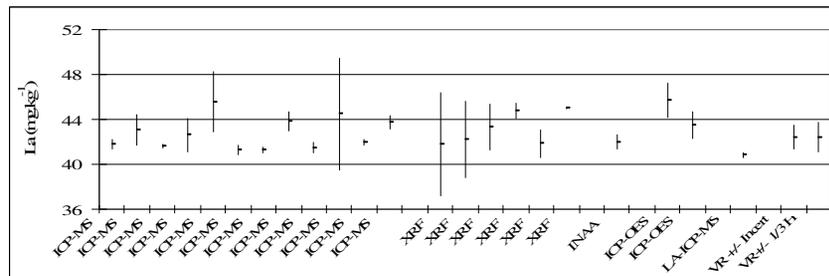
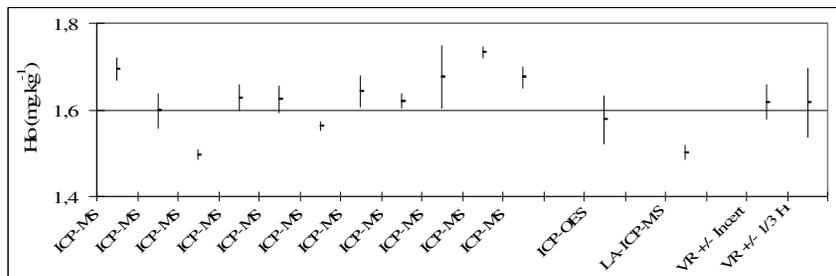
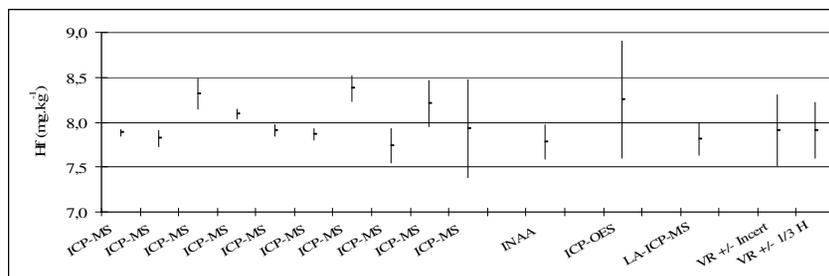
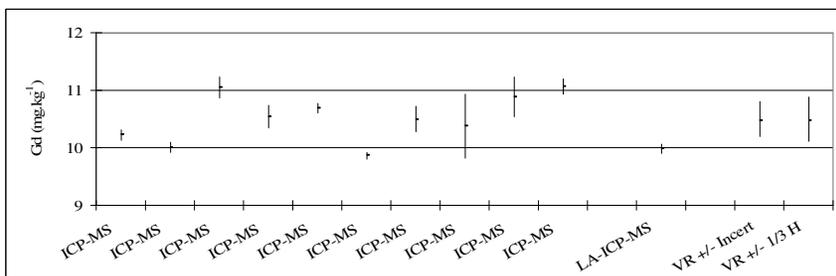
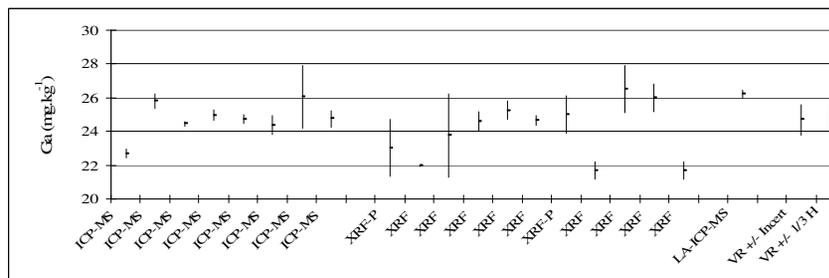
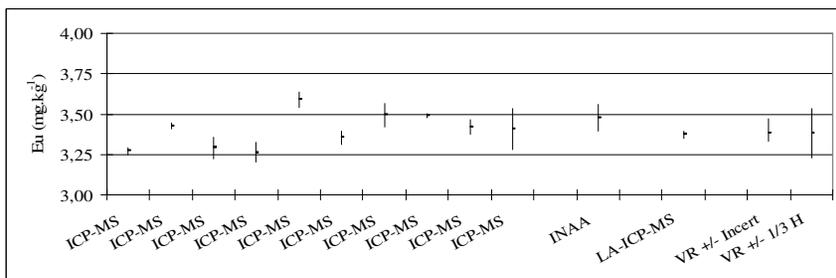
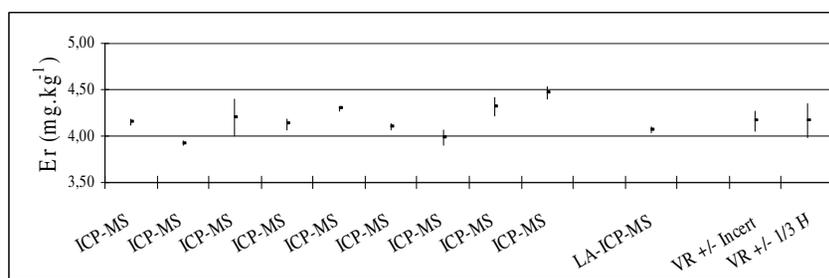
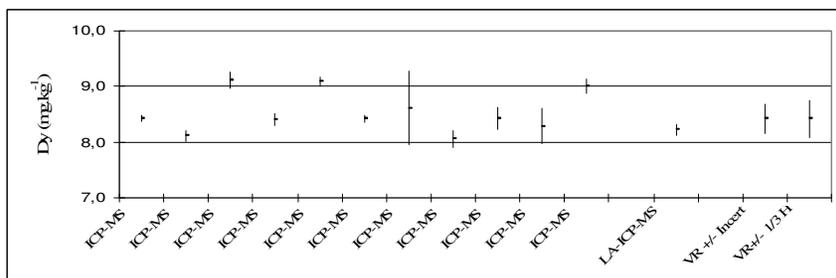
## ANEXO B – Gráficos dos dados usados na certificação de BRP-1



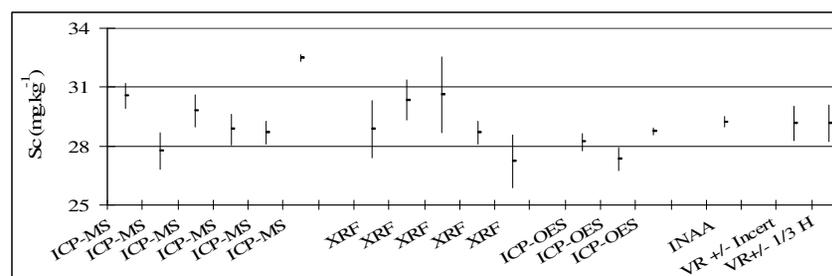
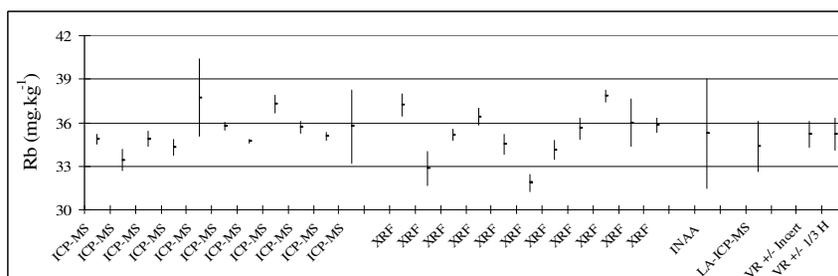
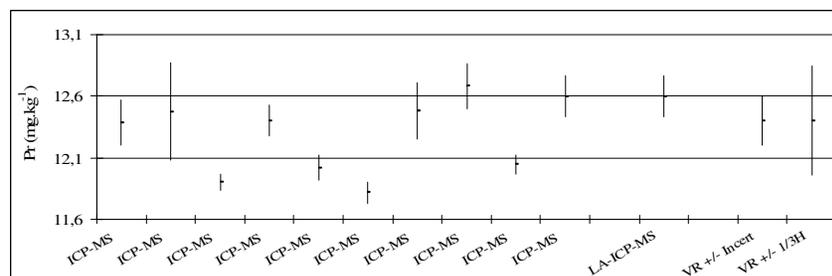
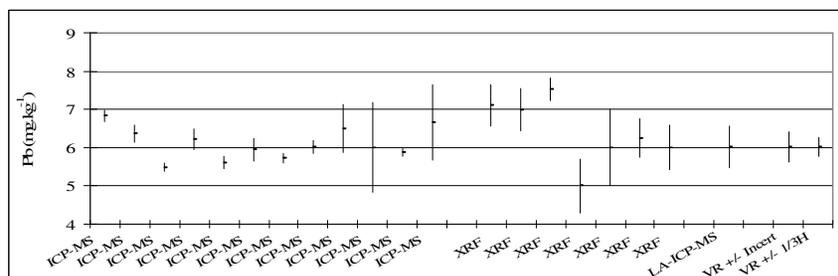
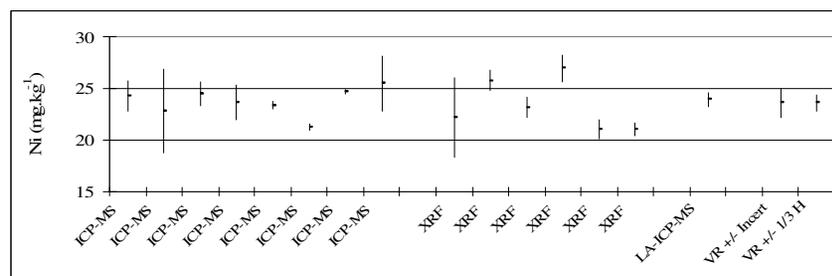
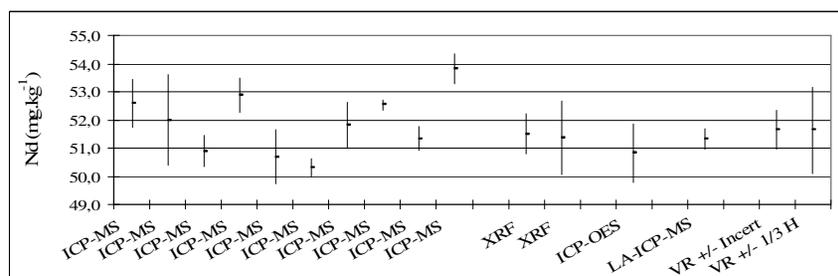
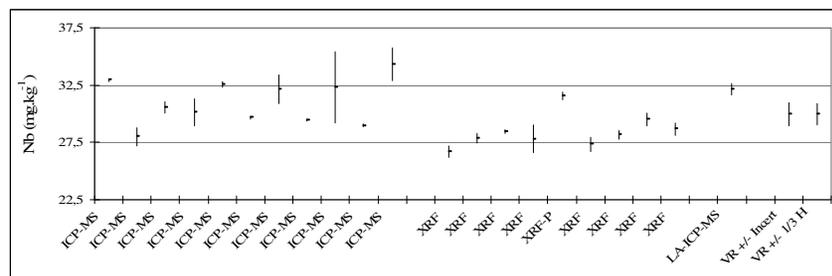
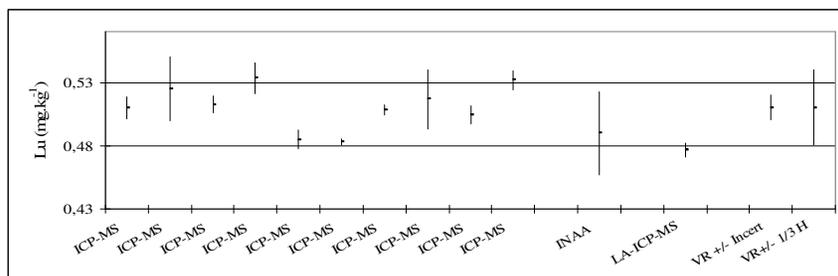
## ANEXO B – Continuação - Gráficos dos dados usados na certificação de BRP-1



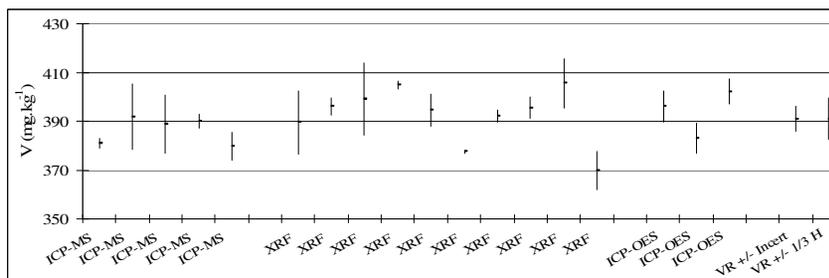
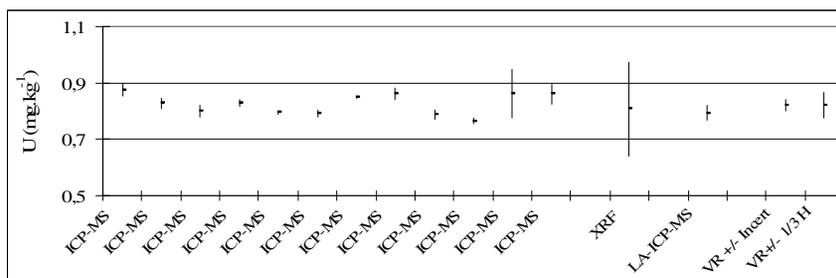
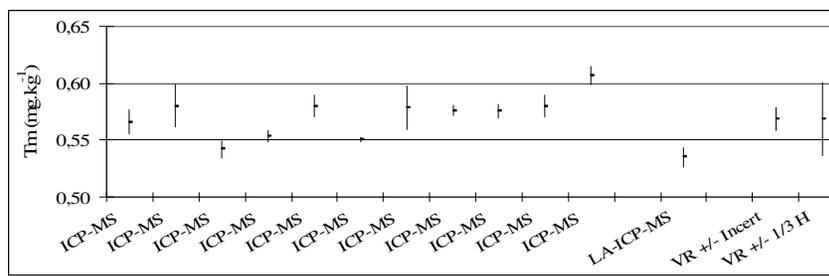
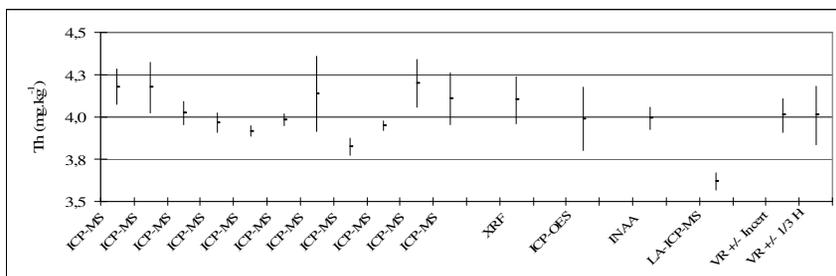
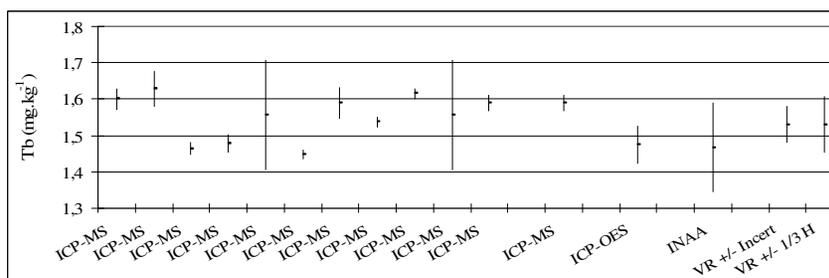
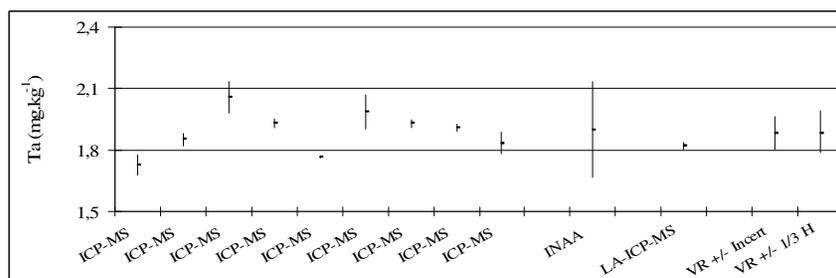
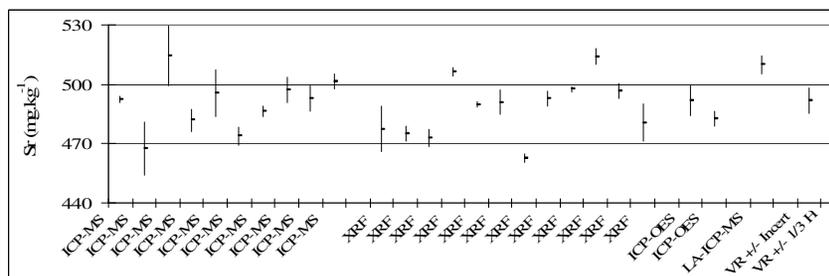
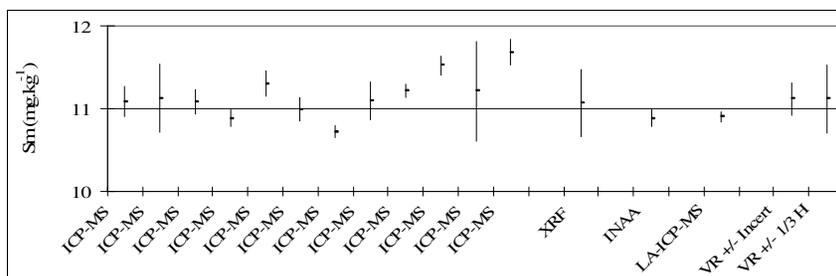
## ANEXO B – Continuação - Gráficos dos dados usados na certificação de BRP-1



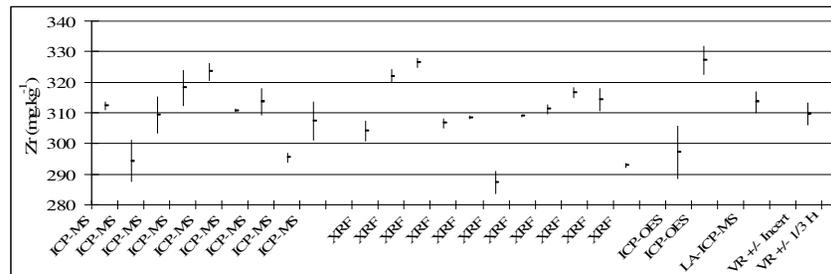
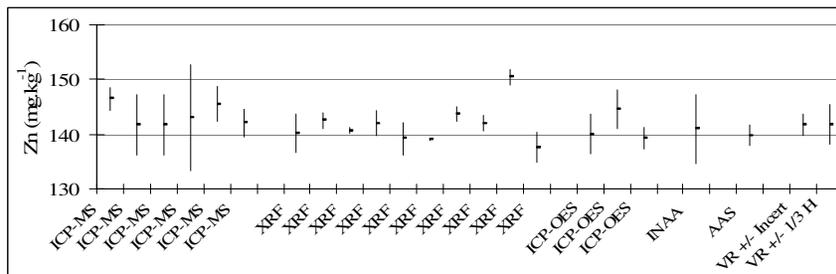
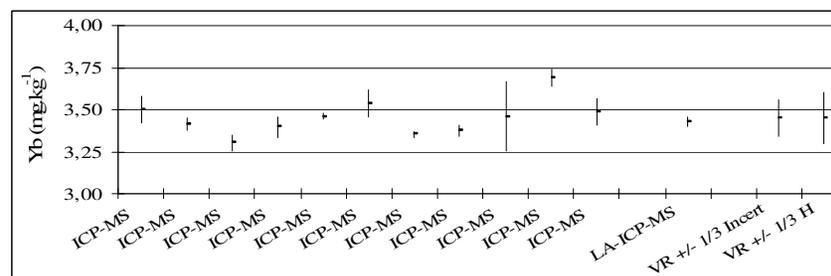
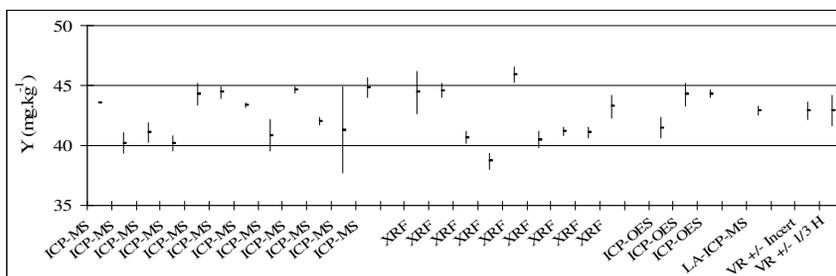
## ANEXO B – Continuação - Gráficos dos dados usados na certificação de BRP-1



## ANEXO B – Continuação - Gráficos dos dados usados na certificação de BRP-1



## ANEXO B – Continuação - Gráficos dos dados usados na certificação de BRP-1



### LEGENDA:

VR = valor de referência;

VI = valor informativo (apresentados página 70);

Incert = Incerteza expandida ( $k=2$ ) a 95% de probabilidade;

1/3 H = um terço da precisão calculada pela expressão de Horwitz, este valor foi utilizado como incerteza alvo.

ANEXO B – (Valores Informativos) Gráficos dos dados usados na certificação de BRP-1

