



**CERTIFICADO DE ANÁLISE DO MATERIAL DE REFERÊNCIA
BRP-1 (BASALTO RIBEIRÃO PRETO)**

A.J.B. Cotta¹, J. Enzweiler^{1*} & A.J.R. Nardy²

1 - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
C. P. 6152, CEP: 13083-970, Campinas, SP.

2 - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (UNESP)
C. P. 178, CEP: 13506900, Rio Claro, SP.

*Email: jacinta@ige.unicamp.br

Recebido em 05/08, aceito para publicação em 10/08

ABSTRACT

Reference materials (RM) are essential to achieve traceability of measurements. In analytical laboratories, specific uses of RM are the validation of methods, the calibration of instruments, the quality control and the demonstration of proficiency. This paper describes the certification of a new geochemical RM, named BRP-1 (Basalt Ribeirão Preto) and acts as the certificate of analysis of this RM. The rock sample was crushed, pulverized, homogenized and split into 1920 bottles, with 55 g each, at the USGS (Denver, USA). BRP-1 was transported back to Brazil and the homogeneity between bottles was assessed to demonstrate it is sufficient for certification. Twenty-five laboratories made the chemical characterization. Each laboratory received two bottles of BRP-1 and one of BCR-2 (Basalt Columbia River) used for quality control (QC). Reference values and uncertainties were calculated for forty-four constituents of BRP-1, following ISO Guide 35 recommendations and the International Association of Geoanalysts (IAG) Protocol. The calculation of each reference value included data of proven traceability from at least ten laboratories using two or more analytical techniques and the uncertainties combine the characterization and between bottle homogeneity contributions.

RESUMO

Materiais de referência (MR) são essenciais para demonstrar a rastreabilidade de medições. Em laboratórios analíticos, os usos específicos de MR são a validação de métodos, a calibração de instrumentos, o controle de qualidade e a demonstração de proficiência. Este trabalho descreve a certificação de um novo MR geoquímico, chamado BRP-1 (Basalto Ribeirão Preto). A amostra de rocha foi pulverizada, homogeneizada e dividida em 1.920 frascos, cada um com 55 g, nos laboratórios do United States Geological Survey (USGS, Denver, USA). Após o retorno do material ao Brasil, a homogeneidade entre frascos foi avaliada para demonstrar sua suficiência para certificação. Vinte e cinco laboratórios realizaram a caracterização química de BRP-1. Cada laboratório recebeu dois frascos de BRP-1 e um frasco de BCR-2 (Basalto Columbia River) usado para o controle de qualidade (CQ). Valores de referência e

Este certificado foi publicado em inglês pela editora Blackwell Publishing (Cotta & Enzweiler, 2008)

incertezas foram calculados para quarenta e quatro constituintes de BRP-1, seguindo as recomendações do ISO Guide 35 e do protocolo da International Association of Geanalysts (IAG). O cálculo de cada valor de referência incluiu dados de comprovada rastreabilidade, fornecidos por pelo menos dez laboratórios, obtidos por dois ou mais métodos analíticos. As incertezas combinam as contribuições de caracterização e homogeneidade entre frascos.

INTRODUÇÃO

O material de referência BRP-1 foi produzido no âmbito de um projeto de colaboração entre instituições brasileiras (Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Universidade Estadual Paulista e o Serviço Geológico do Brasil, CPRM) e o USGS (United States Geological Survey).

BRP-1 destina-se ao uso na calibração de instrumentos analíticos, na validação de métodos e na avaliação da qualidade de análises de amostras geológicas de matriz silicática. Cada unidade de BRP-1 contém 55 g de material pulverizado.

A produção, caracterização e certificação do material seguiram as recomendações do protocolo da *International Association of Geoanalysts* (IAG, Kane *et al.*, 2003) e do ISO Guide 35 (2006). Pequenas diferenças entre estas recomendações e o procedimento adotado encontram-se explicitadas abaixo.

As análises químicas foram realizadas por laboratórios internacionais e nacionais. Dezesete laboratórios destes laboratórios foram convidados com base no seu desempenho satisfatório numa rodada do teste de proficiência GeoPT™, organizado pela IAG, em que um material de matriz similar a BRP-1 foi analisado. Dois outros laboratórios, convidados pela competência demonstrada na publicação de dados em artigos científicos, con-

tribuíram para a caracterização de BRP-1. Estes critérios de seleção de laboratórios estão previstos no protocolo da IAG. Um terceiro grupo de laboratórios, um internacional e cinco nacionais, também forneceram dados, mas sem terem sido pré-qualificados. A maioria dos laboratórios utilizou métodos analíticos com porções-teste ≥ 100 mg, que é a massa indicada para a reprodução dos valores de referência.

Os valores de referência, incertezas, desvios-padrão de caracterização (entre laboratórios, s_L) e os desvio-padrão agrupado (s_w) de dez óxidos de elementos maiores e menores mais trinta e quatro elementos-traço encontram-se nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. Cada valor foi estabelecido a partir de resultados de pelo menos dez laboratórios, obtidos por dois ou mais métodos analíticos e com rastreabilidade comprovada. Adicionalmente, na Tabela 3 são fornecidos os valores informativos de outros 12 analitos e de perda ao fogo (PF).

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta, descrição e preparação de BRP-1

A amostra de basalto (180 kg) foi coletada em pedreira localizada no município de Ribeirão Preto (SP), coordenadas 21°15' S 47°47' W. A rocha é cinza escura, afírica, hipohialina e maciça. Microfenocristais de plagioclásio (labradorita e bytownita) e piroxênio (augita) encontram-se imersos em uma massa vítrea. A rocha também contém

Tabela 1: Valores de referência certificados (VR) dos óxidos maiores e menores, incertezas (U), desvios-padrão entre laboratórios (de caracterização) (s_L) e agrupado dos laboratórios (s_w). Valores em % m/m.

| Constituinte | VR | U | s_L | s_w | Constituinte | VR | U | s_L | s_w |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|------|------|-------|-------|
| SiO ₂ | 50,39 | 0,15 | 0,27 | 0,14 | MgO | 3,94 | 0,03 | 0,05 | 0,03 |
| TiO ₂ | 3,81 | 0,03 | 0,06 | 0,02 | CaO | 7,95 | 0,05 | 0,11 | 0,04 |
| Al ₂ O ₃ | 12,40 | 0,07 | 0,14 | 0,05 | Na ₂ O | 2,71 | 0,03 | 0,04 | 0,04 |
| Fe ₂ O _{3T} | 15,59 | 0,09 | 0,16 | 0,09 | K ₂ O | 1,52 | 0,01 | 0,02 | 0,01 |
| MnO | 0,214 | 0,003 | 0,006 | 0,004 | P ₂ O ₅ | 0,63 | 0,01 | 0,02 | 0,01 |

Tabela 2: Valores de referência certificados (VR) de elementos-traço, incertezas (U), desvios-padrão entre laboratórios (de caracterização) (s_L) e agrupado dos laboratórios (s_w). Valores em mg/kg.

| Elemento | VR | U | s_L | s_w | Elemento | VR | U | s_L | s_w |
|----------|------|------|-------|-------|----------|------|------|-------|-------|
| Ba | 555 | 7 | 15 | 8 | Ni | 23,4 | 0,9 | 1,8 | 1,0 |
| Ce | 93,3 | 1,2 | 2,3 | 1,4 | Pb | 5,5 | 0,3 | 0,4 | 0,3 |
| Co | 37,5 | 1,4 | 1,8 | 1,1 | Pr | 12,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| Cr | 12,4 | 1,0 | 0,8 | 1,4 | Rb | 35,4 | 1,0 | 1,5 | 1,2 |
| Cs | 0,37 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | Sc | 28,5 | 0,8 | 1,2 | 0,8 |
| Cu | 160 | 3 | 5 | 3 | Sm | 11,2 | 0,2 | 0,4 | 0,3 |
| Dy | 8,5 | 0,3 | 0,4 | 0,2 | Sr | 492 | 6 | 12 | 6 |
| Er | 4,2 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | Ta | 1,96 | 0,08 | 0,14 | 0,07 |
| Eu | 3,42 | 0,08 | 0,11 | 0,10 | Tb | 1,52 | 0,05 | 0,07 | 0,06 |
| Ga | 24,8 | 0,6 | 1,0 | 0,8 | Th | 3,97 | 0,10 | 0,17 | 0,12 |
| Gd | 10,4 | 0,3 | 0,6 | 0,2 | Tm | 0,57 | 0,02 | 0,03 | 0,02 |
| Hf | 8,0 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | U | 0,82 | 0,03 | 0,03 | 0,02 |
| Ho | 1,62 | 0,06 | 0,09 | 0,06 | V | 391 | 7 | 10 | 9 |
| La | 42,6 | 1,0 | 1,1 | 1,3 | Y | 42,0 | 1,0 | 2,2 | 0,9 |
| Lu | 0,50 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | Yb | 3,48 | 0,09 | 0,13 | 0,05 |
| Nb | 29,1 | 0,9 | 1,6 | 0,6 | Zn | 142 | 2 | 3 | 3 |
| Nd | 51,9 | 0,9 | 1,3 | 1,1 | Zr | 310 | 5 | 9 | 4 |

Tabela 3: Valores informativos (VI) e desvios-padrão entre laboratórios (de caracterização) (s_L).

| Constituinte | VI | s_L | Constituinte | VI | s_L |
|--------------|-------|-------|--------------|-------|-------|
| | % m/m | | | mg/kg | |
| FeO | 10,4 | 0,2 | In | 0,13 | 0,01 |
| PF* | 0,50 | 0,14 | Li | 7,1 | 0,3 |
| | mg/kg | | Mo | 1,5 | 0,1 |
| Be | 1,8 | 0,1 | S | 387 | 12 |
| Cd | 0,2 | 0,1 | Sb | 0,06 | 0,01 |
| F | 715 | 16 | Sn | 2,5 | 0,4 |
| Ge | 1,7 | 0,3 | Tl | 0,13 | 0,02 |

*PF: perda ao fogo.

serpentina, magnetita, ilmenita, apatita e escassos grãos de pirita. A amostra fragmentada (~150 kg), foi enviada ao USGS (Denver, USA) onde o material

foi cominuído (99,5 é <75 µm), homogeneizado e dividido em 1.920 frascos.

Testes de homogeneidade

A uniformidade da distribuição dos constituintes de BRP-1 entre e dentro dos frascos foi confirmada em três diferentes testes. No primeiro, a homogeneidade entre frascos dos elementos maiores, menores e de quatorze elementos-traço foi avaliada após a análise por espectrometria de fluorescência de raios X (XRF). No segundo, Cotta *et al.* (2007) testaram a homogeneidade dentro do frasco por micro-fluorescência de raios X com fonte síncrotron (SXRF) e demonstraram que porções maiores que 20 miligramas de BRP-1 são representativas de todo material, com diferenças relativas menores que 3% para os elementos considerados. Por último, os dados de caracterização foram também usados para confirmar a homogeneidade entre frascos dos elementos com valores de referência indicados.

Caracterização e estabelecimento dos valores

Cada laboratório participante recebeu dois frascos de BRP-1 e solicitou-se resultados analíticos em triplicata para frasco. Alguns laboratórios contribuíram com dados obtidos por mais de um método. Conjuntamente, cada laboratório analisou uma alíquota do material de referência usado para controle de qualidade (BCR-2, Basalt Columbia River), somente identificado como "QC". Os dados reportados para BRP-1 foram examinados e apenas usados nos cálculos se: 1) o resultado fornecido para a amostra QC estivesse compreendido no intervalo do valor recomendado \pm dois desvios-padrão ou, na ausência desses, comparou-se os resultados com os valores preferidos da base de dados GeoReM (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>) e 2) os resultados de BRP-1 estivessem dentro do intervalo definido pela média de todos dados \pm duas vezes o valor da função

de Horwitz, como aplicada a laboratórios de pesquisa (GeoPT™ 2002). Esta última condição foi imposta porque alguns laboratórios não haviam sido pré-qualificados, e ela assemelha-se a um requisito do protocolo da IAG. A distribuição dos dados foi verificada com histogramas e pelo teste de normalidade Shapiro-Wilk, ao nível de significância de 0,05. Após excluir os valores anômalos, a média das médias dos laboratórios de cada analito foi tomada como valor de referência.

A incerteza combinada (u), baseada em análise de variância, foi calculada conforme o ISO Guide 35 (2006) e contém uma contribuição entre laboratórios, derivada da caracterização ($u_{\text{caracterização}} = s_L / \sqrt{n}$, onde n é o número de laboratórios), e uma contribuição de variância entre frascos, apesar desta não ser estatisticamente significativa (Eq. 1):

$$(Eq. 1) u = (u_{\text{caracterização}}^2 + u_{\text{heterogeneidade}}^2)^{1/2}$$

A incerteza combinada foi expandida ao fator de abrangência $k=2$ ($U=2u$), isto é, ao intervalo de confiança $\approx 95\%$. Além dos valores de referência e incertezas, são fornecidos os desvios-padrão entre médias usadas para obter o valor referência (s_L) e o desvio-padrão agrupado dos laboratórios (s_w). Com estes valores, usuários de BRP-1 poderão avaliar as incertezas de seus resultados conforme o ISO Guide 33 (2000). As técnicas analíticas utilizadas e os laboratórios que participaram da caracterização estão listados na Tabela 4. As instituições participantes são listadas ao final deste trabalho.

O protocolo da IAG (Kane *et al.*, 2003) prevê a inclusão de variância devida ao peso seco na incerteza combinada. Este procedimento não foi adotado para BRP-1 porque foi solicitado que os laboratórios reportassem seus dados na base seca. Os laboratórios não forneceram incertezas conforme o guia

Tabela 4: Analitos, técnicas e número de laboratórios usados na certificação.

| | | | |
|----------------------------------|--|----|--|
| SiO ₂ | XRF (17), ICP-OES (3) | Ho | ICP-MS (11), ICP-OES (1), LA-ICP-MS (1) |
| TiO ₂ | XRF (17), ICP-OES (4) | La | XRF (5), ICP-MS (12), ICP-OES (1), LA-ICP-MS (1), INAA (1) |
| Al ₂ O ₃ | XRF (17), ICP-OES (3) | Lu | ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1), INAA (1) |
| Fe ₂ O ₃ T | XRF (16), ICP-OES (4) | Nb | XRF (10), ICP-MS (8), LA-ICP-MS (1) |
| MnO | XRF (17), ICP-OES (5), ICP-MS (1) | Nd | XRF (1), ICP-MS (11), ICP-OES (1), LA-ICP-MS (1) |
| MgO | XRF (16), ICP-OES (3) | Ni | XRF (6), ICP-MS (8), LA-ICP-MS (1) |
| CaO | XRF (14), ICP-OES (5) | Pb | XRF (3), ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1) |
| Na ₂ O | XRF (13), ICP-OES (4), AAS (1) | Pr | ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1) |
| K ₂ O | XRF (16), ICP-OES (4) | Rb | XRF (10), ICP-MS (12), LA-ICP-MS (1) |
| P ₂ O ₅ | XRF (17), ICP-OES (4) | Sc | XRF (5), ICP-MS (7), ICP-OES (2), INAA (1) |
| Ba | XRF (7), ICP-MS (11), ICP-OES (3), LA-ICP-MS (1), INAA (1) | Sm | XRF (1), ICP-MS (12), LA-ICP-MS (1), INAA (1) |
| Ce | XRF (2), ICP-MS (12), LA-ICP-MS (1), INAA (1) | Sr | XRF (11), ICP-MS (10), ICP-OES (2), LA-ICP-MS (1) |
| Co | XRF (3), ICP-MS (9), LA-ICP-MS (1), AAS (1), INAA (1) | Ta | ICP-MS (10), LA-ICP-MS (1), INAA (1) |
| Cr | XRF (4), ICP-MS (6), INAA (1) | Tb | ICP-MS (11), ICP-OES (1), LA-ICP-MS (1), INAA (1) |
| Cs | ICP-MS (12), LA-ICP-MS (1) | Th | ICP-MS (12), ICP-OES (1), LA-ICP-MS (1), INAA (1) |
| Cu | XRF (7), ICP-MS (5), ICP-OES (4), LA-ICP-MS (1), AAS (1) | Tm | ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1) |
| Dy | ICP-MS (10), LA-ICP-MS (1) | U | ICP-MS (12), LA-ICP-MS (1) |
| Er | ICP-MS (10), LA-ICP-MS (1) | V | XRF (10), ICP-MS (6), ICP-OES (2) |
| Eu | ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1), INAA (1) | Y | XRF (9), ICP-MS (11), ICP-OES (2), LA-ICP-MS (1) |
| Ga | XRF (8), ICP-MS (9), LA-ICP-MS (1) | Yb | ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1) |
| Gd | ICP-MS (11), ICP-OES (1), LA-ICP-MS (1) | Zn | XRF (9), ICP-OES (2), ICP-MS (4), INAA (1), AAS (1) |
| Hf | ICP-MS (10), ICP-OES (1), LA-ICP-MS (1), INAA (1) | Zr | XRF (8), ICP-MS (10), ICP-OES (1), LA-ICP-MS (1) |

de estimativa de incertezas em medições (Eurachem, 2000). As incertezas foram calculadas a partir dos resultados fornecidos.

Recomendações para uso

A armazenagem e o manuseio do material devem prever a manutenção das suas propriedades. É aconselhável homogeneizar o material (por inversão e rolamento do frasco) antes do uso. Apesar da elevada homogeneidade do material, é recomendável efetuar testes de repetitividade quando alíquotas menores que 100 mg forem empregadas. Os valores de referência representam as

concentrações totais de óxidos ou elementares na base seca. Para análise, o material deve ser seco a 105 ± 5 °C por duas horas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Stephen A. Wilson pelo convite para utilizar a infra-estrutura do USGS e pela sua ajuda na preparação do material, que foi efetuada com o auxílio de João H. Larizzatti (CPRM). Agradecemos a Phil J. Potts (IAG) por convidar os laboratórios internacionais que participaram da caracterização. Somos especialmente gratos a todos

geoanalistas que contribuíram com o seu trabalho e com resultados analíticos e a Jean S. Kane (IAG) pelo apoio a este projeto e pelas suas substanciais sugestões ao certificado. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico

e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento (Proc. 47353/2004-4). O Serviço Geológico do Brasil (CPRM) é o depositário de BRP-1. Os interessados em obtê-lo devem usar o contato lamin@rj.cprm.bov.br.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COTTA, A.J.B.; ENZWEILER, J.; WILSON, S.A.; PÉREZ, C.A.; NARDY, A.J.R.; LARIZZATTI, J.H. (2007) Homogeneity of the Geochemical Reference Material BRP-1 (Paraná Basin Basalt) and Assessment of Minimum Mass. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **31**: 379-393.
- COTTA, A.J.B. & ENZWEILER, J. (2008) Certificate of Analysis of the Reference Material BRP-1 (Basalt Ribeirão Preto). *Geostandards and Geoanalytical Research*, **32**: 231-235.
- GeoPT™ (2002) Protocol for the operation of the GeoPT™ proficiency testing scheme. (<http://geoanalyst.org>).
- Eurachem (2000) Quantifying uncertainty in analytical measurement (GUM), 2 ed., British Standards Institute (Londres), 111pp.
- ISO Guide 33 (2000) Uses of certified reference materials. Organização Internacional para Padronização. Genebra, Suíça, 23p.
- ISO Guide 35 (2006) Reference materials - General and statistical principles for certification. Organização Internacional para Padronização. Genebra, Suíça, 64 p.
- KANE, J.S.; POTTS, P.J.; WIEDENBECK, M.; CARIGNAN, J.; WILSON S.A. (2003) IAG protocol for the certification of geological and environmental reference materials, *Geostandards Newsletter*, **27**:227-244.

Lista de instituições participantes.

Genalysis Laboratory Services Pty Ltd
University of Leoben
Instituto de Geociências, USP
Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares
Instituto de Geociências, UNICAMP
LAMIN, CPRM
Instituto de Geociências, UFRGS
Instituto de Geociências, UFRJ
Departamento de Geologia, UFPE
Departamento de Geologia, UFOP
Geoscience Laboratories
Northwest University
Geological Survey of Denmark and Greenland
Tallinn University of Technology
CRPG (SARM)
Max-Planck-Institut fuer Chemie
CRB Analyse Service GmbH
Università di Pisa
Geological Survey of Norway
State Geological Institute of Dionyz Stur
University of México
British Geological Survey
Department of Earth Sciences, Open University
Washington State University, USA
USGS

Maddington, Austrália
Leoben, Austria
São Paulo, Brasil
São Paulo, Brasil
Campinas, Brasil
Rio de Janeiro, Brasil
Porto Alegre, Brasil
Rio de Janeiro, Brasil
Recife, Brasil
Ouro Preto, Brasil
Sudbury, Canadá
Xi'an, China
Copenhagen, Dinamarca
Tallinn, Estônia
Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, França
Mainz, Alemanha
Hardegsen, Alemanha
Pisa, Itália
Trondheim, Noruega
Spisska Nova Ves, Eslováquia
Mexico, México
Keyworth, Reino Unido
Milton Keynes, Reino Unido
Pullman, Estados Unidos
Denver, Estados Unidos