

Apresentação

Pretendemos, ao escrever este livro sobre ICP-MS, passar de forma didática os conhecimentos e experiência que adquirimos ao longo dos últimos cinco anos. A equipe, formada por pós-graduandos e pesquisadores tem discutido cada tópico referente à fundamentos e aplicações, sente-se recompensada em passar para os colegas a sua contribuição.

Sabemos que, sobre este tema, não existem muitas alternativas na língua portuguesa e, por isso sentimos a necessidade de reunir esforços para escrever este livro. Elaboramos este exemplar em uma seqüência de sete capítulos, seguindo a estrutura de apresentação de um curso de especialização. Esta ordenação foi adotada anteriormente no livro da mesma série didática sobre “Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma”.

Estamos cientes que esta primeira edição deverá ser aprimorada, de forma que esperamos dos leitores críticas e sugestões que visem ampliar nossos conhecimentos sobre fundamentos e aplicações dessa técnica analítica.

Os autores.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca – CENA/USP

Giné-Rosias, Maria Fernanda

Espectrometria de massas com fonte de plasma.
(ICP-MS). / Maria Fernanda Giné-Rosias. -- Piracicaba: CENA, 1999.
p.118 : il. (Série Didática, v.4)

1. Análise isotópica 2. Determinação elementar 3. Diluição Isotópica
4. ICP-MS 5. Métodos instrumentais de análise (Química) 6. Química
analítica I. Giné-Rosias, Maria Fernanda II. Título III. Série

CDU 543.42

Editoração : CPG/CENA Novembro/99

Artes Gráficas : João Geraldo Brancalion

Espectrometria de massas com fonte de plasma.

**ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM FONTE DE
PLASMA (ICP-MS).**

MARIA FERNANDA GINÉ

Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA

Universidade de São Paulo – USP

Com participação de :

AMAURI ANTONIO MENEGÁRIO

ANA CLÁUDIA DIAS SANCHES BELLATO

ANA PAULA PACKER

CARLOS EDUARDO SARAIVA MIRANDA

CELSO RIBEIRO DE ALMEIDA

PIRACICABA

SÃO PAULO –BRASIL

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução à Espectroscopia de massas	01
1.1 Fundamentos	02
1.2 Fontes de ionização usadas em Espectrometria de Massas	03
1.3 Composição isotópica	05
Capítulo 2. A fonte de plasma com acoplamento indutivo	08
2.1 O plasma formado por acoplamento indutivo ICP	08
2.2 A fonte de plasma como fonte de íons	10
Capítulo 3. Introdução da Amostra	15
3.1 Nebulização das amostras líquidas	15
3.2 Sistemas Nebulizadores-Dessolvatadores	20
3.3 Introdução direta de amostras no plasma	24
3.4. Vaporização eletrotérmica	26
3.5. Vaporização por radiação Laser	30
3.6 Hifenação com técnicas de separação	32
Capítulo 4. O sistema ICP-MS	41
4.1 Interface do plasma com o espectrômetro de massas (ICP-MS)	41
4.2 Dinâmica dos gases na interface ICP-MS	45

Capítulo 5. Partes do espectrômetro	
5.1 Sistemas de vácuo	53
5.2 Condução e focalização dos íons	55
5.3 Analisadores	57
5.3.1 Tipos de analisadores mais usados	57
5.3.2 O analisador de massas quadrupolar	58
5.3.3 Desempenho dos analisadores na separação de íons	63
5.3.3.1 Formas de aquisição de dados	64
5.3.3.2 Tipos de Detectores	69
5.3.4 O espectrômetro de massas de alta resolução	71
Capítulo 6. Interferências em ICP-MS	78
6.1 Efeitos não espectrais	78
6.2 Interferências espectrais	80
6.3 Superação das interferências	85
Capítulo 7. Medidas de Razões Isotópicas em ICP-MS	98
7.1 Medição de razões isotópicas	98
7.1.1 Desempenho do instrumento ICP-MS	99
7.1.2 Razões isotópicas de B	102
7.1.3 Razões isotópicas de Zn	104
7.2 Método da diluição isotópica	106
7.3 Aplicações do método da diluição isotópica	110

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A espectrometria de massas é uma técnica analítica instrumental que permite separar espécies iônicas pela razão entre a massa e a carga. Sua capacidade de identificação é usada para íons de elementos, compostos simples e moléculas muito complexas, como os biopolímeros de altos pesos moleculares, às vezes de massas >100.000 u.m.a. É possível utilizá-la tanto em análise qualitativa por proporcionar uma identificação no espectro de massas que gera, como em análise quantitativa por ser um processo que ocorre proporcionalmente à concentração das espécies. Esta técnica é considerada de grande sensibilidade podendo chegar a detectar espécies em nível de pg/g [1]. Considera-se que é uma técnica universal porque serve para analisar misturas de substâncias sólidas, líquidas e gasosas e, também consegue detectar e separar as espécies na presença de matrizes complexas. Os espectros gerados durante as análises são obtidos de forma rápida, facilitando a sua aplicação no controle de processos em tempo real.

A espectrometria de massas é empregada para obter informações sobre constituição estrutural, energias de ligação, informação cinética, físico-química e quântica em moléculas orgânicas. Em análises inorgânicas, a sua capacidade de detecção de isótopos permite determinar a composição elementar e isotópica. A determinação de composição isotópica constitui-se em ferramenta de pesquisa nas áreas clínica, geoquímica, geocronológica, paleoambiental, hidrológica, agrônômica, ambiental e de alimentos.

A espectrometria de massas com fonte de plasma tem sido amplamente descrita na literatura [1-8]. O acoplamento da fonte de plasma apresenta a capacidade de quantificar individualmente cada isótopo abrangendo elementos desde o Li até o U com sensibilidade caracterizada por taxas de contagens de mais de 1 MHz para um elemento monoisotópico completamente ionizado na concentração de 1 µg/ml [3].

1.1 Fundamentos

A espectrometria de massas teve sua origem a partir do experimento de J.J. Thomson com raios catódicos em 1912. Neste, os átomos do gás Neon foram ionizados e acelerados através de um cátodo ôco, sob a ação de um campo magnético e de um campo elétrico, fazendo com que os íons se dispersassem, descrevendo trajetórias separadas as que ao atingir uma tela fosforescente produziram duas parábolas, correspondentes aos isótopos do Ne.

Para aplicação da espectrometria de massas como método analítico é necessário contar com uma fonte de energia para formar íons, um sistema para transportar estes íons de forma representativa para o espectrômetro, no qual serão separados e enviados ao detector. Na condução dos íons, o percurso livre médio deve ser suficientemente longo, para que estes alcancem o detector sem haver colisões, as quais causariam perda e ou transformação dos íons. O percurso livre médio depende do tamanho dos íons e da temperatura e é inversamente

proporcional ao vácuo no meio. A 25°C, percursos livres de 2,5; 25 e 250 mm são obtidos sob vácuos de 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mbar, respectivamente. O transporte dos íons dá-se em trajetórias dependentes de sua razão massa/carga e pela ação de campo elétrico e/ou magnético.

1.2 Fontes de ionização usadas em Espectrometria de Massas

Existem diversas fontes de energia e mecanismos para promover a ionização. Há, por exemplo, a ionização por impacto eletrônico (Electron Impact EI) que é produzida por uma barreira de elétrons, comumente gerados por um filamento de tungstênio incandescente, os quais se chocam com as moléculas da amostra gasosa. Na interação com os elétrons ocorre troca de energia produzindo-se os íons da amostra. Nessa técnica, é usada uma energia de 70 eV, o qual produz uma quantidade abundante de íons resultantes da fragmentação das moléculas. Um feixe de elétrons é utilizado para ionizar átomos e moléculas na fase gasosa. Esse processo ocorre a partir de um elétron do feixe que atinge um elétron externo do átomo ou molécula do analito produzindo assim um íon.

A ionização química (Chemical Ionization CI), é resultante da reação de moléculas neutras da amostra com íons procedentes da prévia ionização por impacto eletrônico, a uma pressão relativamente alta, entre 1,5 e 2,0 mbar. Durante as colisões são produzidos íons muito estáveis, os quais, não sofrem fragmentação.

A ionização na fonte de plasma, que apresenta alta temperatura é eficiente para produção de íons elementares inorgânicos. A fonte de plasma produzida por acoplamento indutivo (Inductively Coupled Plasma ICP) e a fonte induzida por microondas (Microwave Induced Plasma MIP) são as mais usadas em acoplamentos com espectrômetros de massas. Também, a descarga luminiscente (Glow Discharge GD) forma um plasma de baixa pressão mantido entre dois eletrodos e é muito eficiente para produzir íons pelo impacto de elétrons acelerados sobre superfícies sólidas.

Na ionização por eletron spray (ES), a solução da amostra passa por um capilar sob pressão, formando um jato que recebe a aplicação de uma diferença de potencial alta (4kV) promovendo a ionização. É muito usada para moléculas biológicas grandes que são difíceis de vaporizar ou ionizar.

Na ionização por bombardeamento com átomos rápidos, um feixe de alta energia de átomos neutros, tipicamente Xe ou Ar, incide em uma amostra sólida causando dessorção e ionização. Essa técnica causa pequena fragmentação em moléculas biológicas, e é utilizada para determinar peso molecular.

Ionização pela ação de Laser pulsante na superfície da amostra formando um microplasma que ioniza alguns dos constituintes.

A ionização com fonte Centelha ou corrente elétrica pulsada é produzida entre dois eletrodos sobre uma amostra sólida. No caso de amostra metálica a própria pode ser um dos eletrodos.

A ionização térmica é utilizada para materiais refratários. A amostra é depositada em uma fita de Pt, Re, às vezes, a fita é recoberta com grafite para fornecer ambiente redutor.

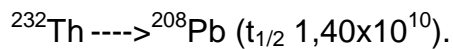
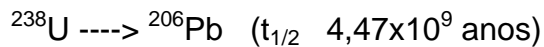
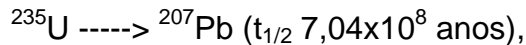
Dependendo da energia disponível nos processos de ionização, ocorre a fragmentação em íons moleculares ou elementares, o que faz da espectrometria de massas uma ferramenta para análise de estruturas. A abundância relativa dos íons formados depende da estabilidade dos produtos de decomposição. Em geral, formam-se íons positivos de uma ou mais cargas, embora íons negativos possam ser formados por captura de elétrons ou em moléculas com elementos eletronegativos, como os halogênios.

1.3 Composição isotópica

A composição isotópica dos materiais pode ser alterada por processos físico-químicos, tais como: evaporação, transporte, condensação, etc. Este fracionamento é medido em porcentagem de átomos (at.%) ou permil (δ ‰). Um bom exemplo disso é a variabilidade na abundância isotópica de H, D e ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O das amostras de água na natureza. Outro exemplo interessante é a variação isotópica do C nas plantas que realizam a fotossíntese por diferentes mecanismos. As plantas que realizam a fotossíntese pelo ciclo de Calvin-Benson (C-3) apresentam empobrecimento em 19‰ em ^{13}C com respeito ao CO_2 atmosférico, enquanto que aquelas que realizam a fotossíntese pelo mecanismo Hatch-Slacks (C-4), apresentam um

empobrecimento de apenas 4 ‰. Isso serve para detectar adulterações em alimentos e bebidas alcoólicas.

A composição isotópica pode ser diferente dependendo da origem do material. O Pb, por exemplo, tem isótopos estáveis que são provenientes da desintegração radioativa do U e Th. Assim,



As aplicações em datações geocronológicas são efetuadas pela determinação das razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$. O efeito da queima de combustíveis fósseis na atmosfera e a extensão da contaminação das águas pode ser estimada pela determinação da razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ por ICP-MS.

Produtos contendo composição isotópica alterada, por exemplo fertilizantes como a uréia enriquecida em ^{15}N , sulfato de amônio enriquecido em ^{34}S , ácido bórico enriquecido em ^{10}B são obtidos por processos físico químicos em laboratórios e em escala industrial. Produtos enriquecidos em isótopos de metais podem ser adquiridos comercialmente, seja na forma metálica ou como óxidos e outros sais. Estes produtos isotopicamente enriquecidos são empregados como traçadores em diferentes áreas de pesquisa. São produzidos, também materiais de referência com certificado isotópico, como por exemplo o NIST- 951 (ácido bórico $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4,044$) do National Institute of Standards Technology. Esses materiais são de utilidade para avaliar e

corrigir efeitos de discriminação de massas que podem ocorrer durante a análise isotópica.

REFERÊNCIAS

1. R.S. HOUK, V.A. FASSEL, G.D. FLESCHE, H.J. SVEC, A.L. GRAY AND C.E. TAYLOR, Inductively Coupled Argon Plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements, **Analytical Chemistry**, v.52, p. 2283-2289, 1980.
2. DATE, A.R.; GRAY, A.L. **The application of Inductively coupled Plasma Mass Spectrometry**, Chapman & Hall, New York, 1989, 224p.
3. THOMPSON, M. ; WALSH, J.N. **A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry**, 2nd Ed., Blackie, Glasgow, 1989, 340p.
4. HOLLAND, J.G. ; EATON, A.. **Applications of Plasma Source Mass Spectrometry**, CRC Press, Boca Raton, 1991, 219 p.
5. JARVIS, K.E.; GRAY, A.L.; HOUK, R.S. **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Blackie, Glasgow, 1992, 380 p.
6. MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D.W. **Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry**, VCH, New York, 1992, 1017p.
7. EVANS, E. H.; GIGLIO, J.J.; CASTILLANO, T.M.; CARUSO, J. **Inductively Coupled and Microwave Induced Plasma Sources for Mass Spectrometry**, Royal Soc. of Chemistry, Cambridge, 1995, 107 p.
8. MONTASER, A. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Wiley-VCH, New York, 1998, 964 p.

CAPÍTULO 2. A FONTE DE PLASMA COM ACOPLAMENTO INDUTIVO

2.1 O plasma formado por acoplamento indutivo ICP

O plasma induzido em argônio vem sendo utilizado em química analítica desde a década de 60 [1,2]. Este, consiste de uma descarga sem eletrodos, em um gás à pressão atmosférica, a qual é mantida pela energia fornecida por uma fonte de radio-freqüência de 27 ou 40MHz, que induz um campo magnético oscilante em uma bobina de cobre.

O plasma com acoplamento indutivo (ICP Inductively Coupled Plasma) forma-se numa tocha de quartzo, cujo extremo é centralizado no interior de uma bobina de indução eletromagnética que é alimentada por uma fonte de radiofreqüência. A tocha é constituída por três tubos concêntricos com entradas de gás independentes em cada seção anular. Na seção anular externa, é introduzido, tangencialmente, o gás com o qual o plasma é gerado. Na seção intermediária, um fluxo de gás auxiliar é utilizado para estabilizar o plasma durante a introdução da amostra, e na seção central é introduzido o gás que permite o transporte da amostra na forma de aerossol [3].

A energia necessária para formação e manutenção do plasma é fornecida por uma fonte externa geradora de radiofreqüência, a qual induz um campo magnético oscilante com linhas de força orientadas axialmente à tocha (H, na Fig.2.1). Os primeiros elétrons são fornecidos por uma bobina de Tesla e a ação do campo magnético permite a aceleração dos elétrons em trajetórias perpendiculares ao campo

(equação de Lorentz), descrevendo uma helicóide (vórtice de Reed). O campo magnético é oscilante por ser induzido por uma corrente alternada RF, isso leva à aceleração dos elétrons e íons em contrafluxo em ambos sentidos, facilitando a transferência de energia cinética para os átomos, produzindo mais ionizações e, conseqüentemente, aumentando o número de elétrons em um processo em cascata, até atingir o equilíbrio dinâmico [1]. A densidade eletrônica (n_e) é da ordem de 10^{15} elétrons/cm³, à temperatura (T) de 7.500 K e a densidade de partículas neutras é de 10^{18} /cm³. Nessas condições é atingido um alto grau de ionização simples, para a maioria dos elementos, produzindo íons duplos de alguns elementos, indicados na Figura 2.2.

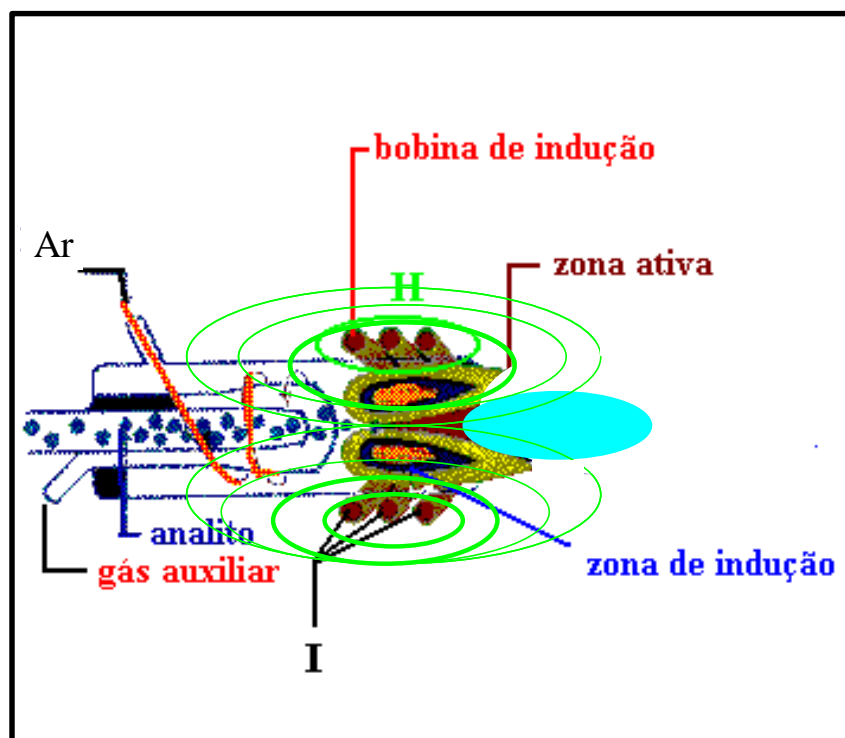
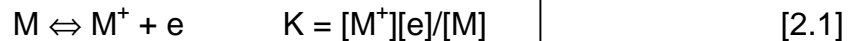


Figura 2.1. Fonte de plasma com acoplamento indutivo, na qual, I representa a corrente fornecida pela fonte de radiofrequência e H, as linhas do campo magnético oscilante induzido.

2.2 A fonte de plasma como fonte de íons.

A ionização em fonte de plasma ocorre à pressão atmosférica, tendo o plasma energia de 15,7eV, a qual é suficiente para dessolvatar e ionizar os elementos em solução. Muitos elementos são ionizados em mais de 90% com exceção de As(52%), Se(32%), S(14%) e F(9x10⁻⁴%) (Fig.2.2). O plasma produz, predominantemente, íons positivos e, em pequena proporção, íons duplos e íons moleculares [4].

O grau de ionização de um elemento pode ser calculado pelo equilíbrio [5]:



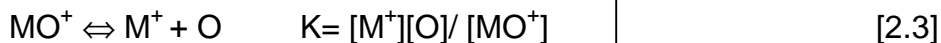
A constante K corresponde à função de partição entre as espécies:

$$[M^+]/[M] = 2/n_e (2\pi m_e k T_e / h^2)^{3/2} Q^+ / Q_0 e^{-IP/kT_i} \quad [2.2]$$

na qual: n_e densidade de elétrons, m_e massa do elétron, h cte de Planck, k cte de Boltzmann, T_e temperatura do elétron, T_i temperatura de ionização, Q^+ função de partição eletrônica do íon, Q_0 função de partição eletrônica do átomo, IP potencial de ionização do elemento,

A concentração de íons duplos podem ser calculados com a equação anterior utilizando o potencial da segunda ionização.

A concentração de íons moleculares (óxidos) podem ser calculados considerando o equilíbrio:



Escrevendo a constante de equilíbrio em função da razão de partição [6]:

$$K = \left\{ \frac{Q_{\text{el}}^{\text{M}^+} Q_{\text{trans}}^{\text{M}^+} Q_{\text{el}}^{\text{O}} Q_{\text{trans}}^{\text{O}}}{Q_{\text{el}}^{\text{MO}^+} Q_{\text{trans}}^{\text{MO}^+} Q_{\text{rot}}^{\text{MO}^+} Q_{\text{vib}}^{\text{MO}^+}} \right\} e^{-E_d/kT}$$

[2.4]

no qual, Q são as funções de partição: eletrônica (el), translacional (trans), rotacional (rot) e vibracional (vib).

Na equação o termo (E_d) refere-se à energia de dissociação do íon molecular, por exemplo : $E_d \geq 1,05$ eV para Ar_2^+ . Essa energia é superior à energia de dissociação da molécula neutra, que para Ar_2 é $E_d \approx 0,01$ eV.

A energia dos íons formados em um plasma de Ar encontram-se entre 2 e 10 eV. Alguns dos íons típicos do espectro de fundo são de N_2^+ , NO^+ , O_2^+ . Se o plasma é formado em Ar então deve-se incluir Ar^+ , Ar_2^+ , ArH^+ , considerando que a água dissocia-se completamente no plasma tem-se ainda a contribuição dos íons OH^+ , H_2O^+ , etc [7].

Baseando-se na energia de ionização do Ar^+ , estima-se que a energia disponível no plasma seja próxima a 15,7 eV. Esta energia é transferida para o aerossol da amostra, o qual passa pelo canal central, sucedendo-se os processos de dessolvatação, atomização, ionização e excitação. Uma energia de 15,7 eV é suficiente para produzir íons

positivos mono-carregados para a maioria dos elementos (Tabela 2.1) [8]. Considerando-se o grau de ionização da Tabela 2.1, pode-se estimar a partir das leis dos gases, que a densidade é de $10^{15} \text{ Ar}^+ \text{ cm}^{-3}$ no plasma. Analogamente, considerando-se a nebulização de 1ml/min de uma solução acidificada com 1 % (v/v) de HNO_3 , as populações de H^+ , O^+ , N^+ no plasma podem ser estimadas em cerca de 10^{12} cm^{-3} , 10^{14} cm^{-3} e $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. Essas ionizações aumentam a densidade eletrônica do plasma de $1,0 \times 10^{15}$ para $1,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Tabela 2.1. Grau da primeira (M^+) e da segunda (M^{++}) ionização no plasma.

E_i (eV) [†]	elementos		M^+ (%)	M^{++} (%)
	íon +1	íon +2		
< 7	Li, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Ra, Ac, Th, U.		90-100	
7-8	Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Re, Pb, Bi		98-78	
8-9	B, Si, Pd, Cd, Os, Ir, Pt, Po		93-58	
9-10	Be, Zn, As, Se, Te, Au		75-33	
10-11	P, S, I, Hg, Rn	Ba, Ce, Pr, Nd, Ra	33-14	2-10
11-12	C, Br	Ca, Sr, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er	5	1-10
12-13	Xe	Sc, Y, Gd, Tm, Yb, Th, U, Ac	9	8-9
13-14	H, O, Cl, Kr	Ti, Zr, Lu	0,9-0,1	-
14-15	N	V, Nb, Hf	0,1	-
15-16	Ar	Mg, Mn, Ge, Pb	0,04	-
>16	He, F, Ne	Outros Elementos	910^{-4} - 610^{-6}	-

– Fonte: GRAY, 1989.

– $T_i = 7500\text{K}$, $n_e = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$;

– [†] E_i : energia de ionização.

Um elemento da matriz, se totalmente ionizado e a uma

concentração de 5000 µg/mL na solução, contribui pouco (cerca de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) para a densidade eletrônica total de $1,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e, portanto, produz variações pouco significativas no equilíbrio iônico [9].

H 0,1																	He
Li 100	Be 75											B 58	C 5	N 0,1	O 0,1	F 9×10^{-4}	Ne 6×10^{-6}
Na 100	Mg 98											Al 98	Si 85	P 33	S 14	Cl 0,9	Ar 0,04
K 100	Ca 99 (1)	Sc 100	Ti 99	V 99	Cr 98	Mn 95	Fe 96	Co 93	Ni 91	Cu 90	Zn 75	Ga 98	Ge 90	As 52	Se 33	Br 5	Kr 0,6
Rb 100	Sr 96 (4)	Y 98	Zr 99	Nb 98	Mo 98	Tc	Ru 96	Rh 94	Pd 93	Ag 93	Cd 65	In 99	Sn 96	Sb 78	Te 66	I 29	Xe 8,5
Cs 100	Ba 91 (9)	La 90 (10)	Hf 96	Ta 95	W 94	Re 93	Os 78	Ir	Pt 62	Au 51	Hg 38	Tl 100	Pb 97 (,01)	Bi 92	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno										

Ce 96 (2)	Pr 90 (10)	Nd 99	Pm	Sm 97 (3)	Eu 100	Gd 93 (7)	Tb 99	Dy 100	Ho	Er 99	Tm 91 (9)	Yb 92 (8)	Lu
Th 100	Pa	U 100	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 2.2 Percentagem dos íons para o primeiro M^+ e segundo M^{+2} graus de ionização, para $T = 7.500 \text{ } ^\circ\text{K}$ e $n_e = 10^{15} \text{ e/cm}^3$. Entre parênteses estão as percentagens de M^{+2} possíveis.

REFERÊNCIAS

1. GREENFIELD, S.; JONES, I.L.; BERRY, C.T. High pressure plasmas as spectroscopic emission sources. **Analyst**, v.89, p.713-720,1964.
2. WENDT, R.H. AND V.A. FASSEL. Induction-coupled plasma spectrometric excitation source, **Anal. Chem.**, v.37, p.920-922,1965.
3. GINÉ, M.F. **Espectrometria de emissão Atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. Série Didática v.3, Piracicaba CENA, 1998, 147 p.
4. HOUK, R.S.; THOMPSON, J.J. Inductively coupled mass spectrometry, em : **Mass Spectrometry Reviews** 7 ed. GROSS, H.L., Wiley, New York, 1988, 9425-461.
5. BLADES, M.W. Excitation mechanisms and discharge characteristics-recent developments. Em: Cap.11. BOUMANS, P.W.J.M., **Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. Part 2.Applications and Fundamentals**, John Wiley and sons, N.Y.,1987, p.387-420.
6. MERMET, J.M. Spectroscopic diagnostics: basic concepts. Em: BOUMANS, P.W.J.M., **Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. Part 2.Applications and Fundamentals**, John Wiley and sons, N.Y.,1987, p.353-386
7. MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D.W. Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry, 2^a Ed., VCH, N.Y., 1992, 1017 p.
8. GRAY, A.L. The origins, realisation and performance of ICP-MS systems. Em : DATE, A.R. ; GRAY, A.L. **Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry**, Blackie, Glasgow, 1989, p.1-42.
9. JARVIS, K.E.; GRAY, A.L.; HOUK, R.S. **Handbook of inductively coupled mass spectrometry**, Blackie, Glasgow, 1992, 380 p.

CAPÍTULO 3 . INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS

Maria Fernanda Giné e Celso Ribeiro de Almeida, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP.

A introdução das amostras em uma fonte de plasma, pode ser feita na forma de aerossol líquido ou vapor, seguindo diferentes procedimentos. As amostras na forma líquida, em geral, facilitam o processo de homogeneização e aplicação de procedimentos de quantificação com soluções padrão, método das adições de padrão e diluição isotópica. Sistemas de amostragem em sólidos, seja por processo de dissolução ou pela ação de uma radiação laser ou centelha em dispositivos apropriados permitem a introdução da amostra no plasma.

3.1 Nebulização das amostras líquidas

Um dos pré-tratamentos mais usuais consiste em transformar a amostra líquida em gotículas dispersas em gás por meio de nebulizadores. Estes dispositivos, geralmente são acoplados a câmaras, algumas com dupla parede refrigerada, onde as gotículas maiores da amostra são condensadas [1,2]. Assim, um volume grande (>95%) da amostra é descartada e as gotículas menores, formando uma nuvem mais homogênea do aerossol, são transportadas para a tocha. Às vezes,

esses nebulizadores são acoplados a um sistema de dessolvatação, onde a amostra perde o solvente e é transportada pelo gás de arraste.

Na Figura 1, são apresentados dois nebulizadores pneumáticos. Esses podem ser usados com aspiração direta da solução da amostra ou por bombeamento com bomba peristáltica. A ação pneumática é resultante da geometria de construção do nebulizador, a qual promove a formação de uma região de baixa pressão e aspiração do líquido ocorre pelo efeito de Venturi. Entretanto, deve ser considerado que a vazão da solução aspirada é afetada por mudanças na viscosidade, segundo a Equação de Poiseuille [3.1]. A taxa de aspiração das soluções é muito estável para soluções com baixa teor de sólidos totais dissolvidos (<100 mg/L).

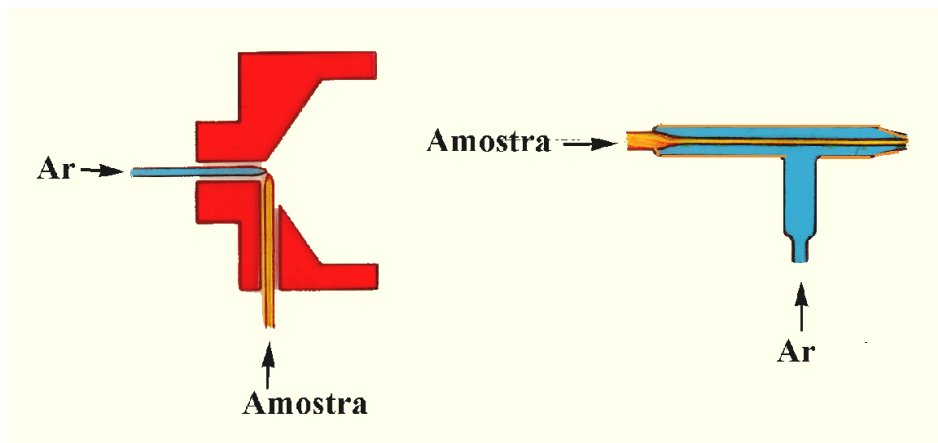


Figura 3.1 Nebulizadores pneumáticos para ICP. A direita mostra-se o nebulizador concêntrico e a esquerda o nebulizador de Fluxo Cruzado (Cross-flow).

Em geral, estes nebulizadores recebem as soluções bombeadas com bombas peristálticas. Para se conseguir uma boa nebulização recomenda-se usar uma vazão de bombeamento ligeiramente acima da

vazão nominal de aspiração do nebulizador e, ainda assim a eficiência de introdução do aerossol da amostra no plasma é <3%. Para minimizar o efeito de pulsação da bomba, recomenda-se a utilização de tubinho de bombeamento de diâmetro pequeno e o aumento da rotação da bomba para ajuste da vazão desejada.

A produção de um aerossol com gotículas de menor tamanho é resultante da maior interação entre o gás e o líquido [3,4].

$$Q = \pi R^4 \Delta P / 8 \eta L \quad [3.1]$$

na qual, Q é a vazão de aspiração do líquido, R e L são o raio e o comprimento do tubo capilar para aspirar a amostra, ΔP a diferença de pressão e η a viscosidade da solução.

Nesta equação, não se considerou o fator de fricção do líquido com as paredes do capilar e se supõe que a velocidade junto às paredes é nula. A partir dessa equação entende-se a razão pela qual a capacidade de aspiração muda com a viscosidade da solução [5].

Os nebulizadores pneumáticos são caracterizados por apresentar tubos finos (400 μ m) através dos quais a solução da amostra é transportada. Por isso, estão sujeitos a problemas de entupimento quando soluções com alto teor de sólidos dissolvidos são introduzidas (>1% m/v). Para este tipo de soluções pode ser utilizado o nebulizador ultrassônico, no qual a amostra é despejada na superfície de uma membrana que vibra produzindo a desagregação das gotículas, as quais são transportadas por um fluxo de Ar [6,7]. O ultrassom é

produzido por uma fonte de RF de 1Hz que emprega água como transductor. A Figura 3.2 mostra o esquema desses nebulizadores.

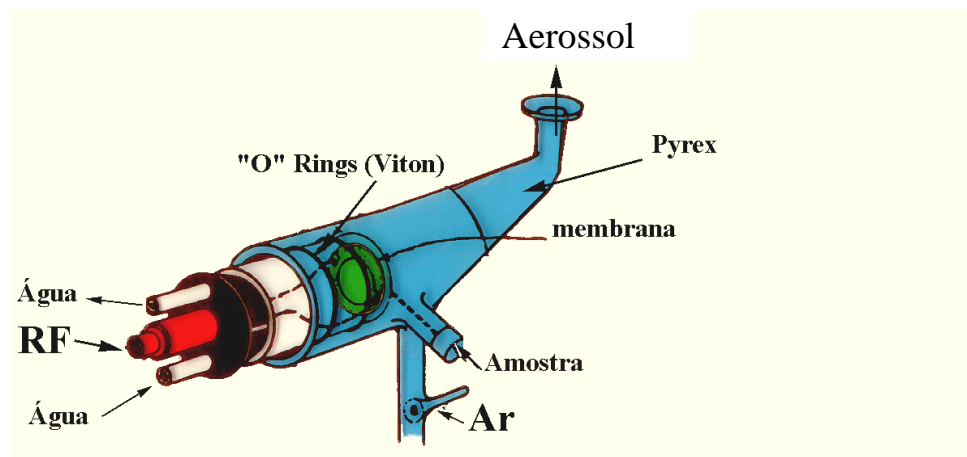


Figura 3.2. Esquema do nebulizador ultrassônico.

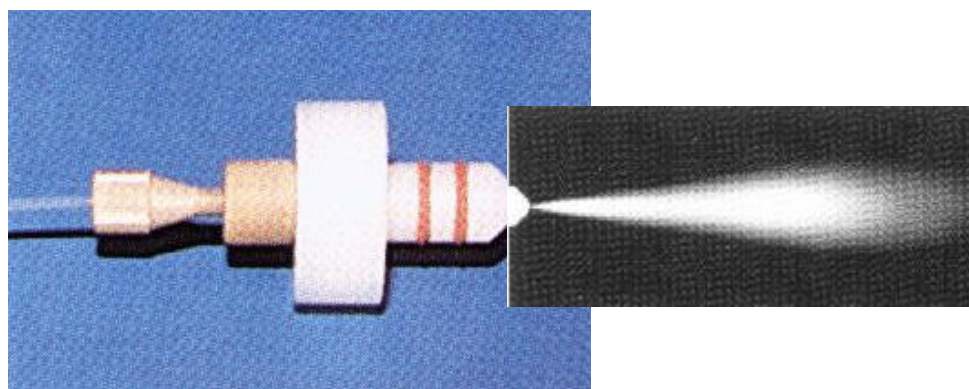


Figura 3.3 Nebulizador microconcêntrico e aerossol produzido (cortesia CETAC)

O nebulizador ultrassônico pode ser acoplado à unidade dessolvadora para diminuir a quantidade de solvente que alcança o plasma (Figura 3.7B). O emprego desse conjunto dessolvador é indicado nos casos de amostras com solventes orgânicos [8], ou nos

casos em que se deseja eliminar a água para evitar a formação de íons moleculares com H e O [9].

Embora, o nebulizador microconcêntrico, apresentado na Figura 3.3 funcione com baixas vazões, entre 30 e 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, apresenta uma eficiência no transporte da solução maior que 50% [10]. Na Figura 3.3 é apresentado o aerossol produzido, o qual caracteriza-se pela homogeneidade das gotículas. Esse nebulizador pode ser acoplado ao conjunto dessolvatador que utiliza membranas, como será visto mais adiante.

Um micronebulizador pneumático denominado de alta eficiência HEN (High efficiency nebulizer) de formato simples e baixo custo construído com capilares de d.i. de 75 a 100 μm foi apresentado em 1992 [11]. Este dispositivo operado em vazões abaixo de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ apresenta alta eficiência na produção de aerossol e tamanho de gotículas distribuídas homogeneamente [11,12]. Pelas suas características, apresenta condições favoráveis para o acoplamento de sistemas com micro-injeção em fluxo $\mu\text{-FIA}$ (FIA Flow injection analysis) e micro cromatografia líquida $\mu\text{-HPLC}$ (HPLC High performance liquid chromatography) com ICP-MS. Caracteriza-se por apresentar sinais com alta reprodutibilidade, mesmo injetando 0,5 μL de solução [13].

3.2 Sistemas Nebulizadores- Dessolvatadores

Os sistemas de nebulização acoplados a unidades de dessolvatação são utilizados para separar o solvente, seja para

aumentar a eficiência do transporte da solução da amostra ou para evitar problemas de efeitos de matriz e interferências. Entretanto, deve ser considerado que, nestes sistemas, o tempo de limpeza para evitar efeitos de memória, aumenta.

Entre os sistemas de dessolvatação, existem aqueles com resfriamento criogênico para adaptar aos nebulizadores ultrassônicos. Embora, não existam equipamentos comerciais, na literatura encontram-se bem descritos [14,15]. Esses sistemas de dessolvatação são constituídos por uma unidade dessolvadora convencional, que produz vapor por aquecimento entre 140-150 °C, seguida da condensação entre -10 e 0 °C, a qual é acoplada a uma unidade de dessolvatação criogênica. Nesta, o aerossol parcialmente seco, passa por várias etapas alternadas de esfriamento (-80 °C) e aquecimento (140 °C). Este sistema criogênico tem sido aplicado na separação de solventes orgânicos [14,15] e componentes que formam íons poliatômicos interferentes como ArO^+ , ClO^+ e ArCl^+ [16].

Um sistema para dessolvatação disponível comercialmente é o Mistral (Figura 3.6). Este consiste de uma câmara de evaporação por radiação infravermelha (130 °C) e de um condensador. A condensação ocorre em duas etapas, na primeira é feito um esfriamento com água (40 °C) e no segundo o resfriamento eletrônico, o qual leva a condensação entre 2 e -5 °C. Este dispositivo permite a redução dos sinais de fundo para elementos de massa leve como C_2^+ , e espécies poliatômicas como CN^+ , ArC^+ , ArH^+ , ArO^+ e ArOH^+ . A partir do emprego

desse tipo de sistema, foram também relatados ganhos de sensibilidade de até um fator de 7 para actínídeos [17].

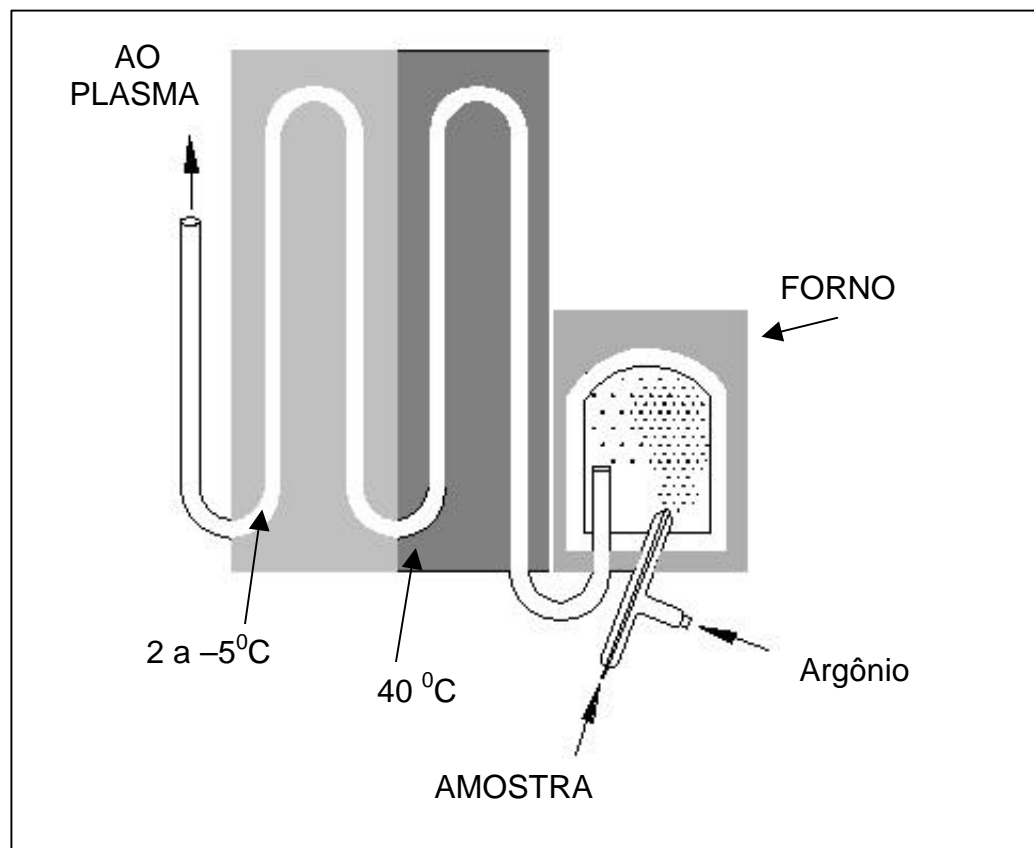


Figura 3.6. Sistema de dessolvatação para acoplar a ICP. A amostra nebulizada entra no forno onde é vaporizada. Os vapores sofrem condensação pelo resfriamento ao passar por dois estágios a 40 °C e entre 2 e -5 °C.

Berndt e colaboradores desenvolveram um nebulizador hidráulico de alta pressão HHPN (Hydraulic High Pressure Nebulizer). Neste, as soluções bombeadas com bomba de cromatografia líquida HPLC passam através de um orifício de 5 a 30 μm , formando um jato de alta pressão. Este jato forma o aerossol após impacto contra uma esfera

colocada na câmara de nebulização. Esse sistema inicialmente desenvolvido para espectroscopia atômica [18] foi utilizado como interface entre a cromatografia líquida e a fonte de plasma após o acoplamento a um dessolvador [19]. A condensação dos solventes tem 97% de eficiência para água a temperatura de -5°C e 94 % para metanol a temperatura de -25°C . O sistema tem dois condensadores, um condensador com líquido que esfria o solvente à 25 ou 30°C e um esfriador tipo Peltier com temperaturas de 15 até -40°C . A eficiência de transporte da amostra para o plasma empregando o nebulizador HHPN com dessolvador é de 24%.

Os dessolvadores que utilizam membranas para separação do vapor de água são colocados entre o nebulizador ou câmara de nebulização e a tocha. Esse é o caso do sistema mostrado na Figura 3.7 A, no qual os vapores do solvente da amostra passam por um separador com membrana de Teflon.

Mesmo sendo a membrana de Teflon hidrofóbica, o vapor de água difunde-se através da membrana devido ao gradiente de concentração entre ambos os lados desta. O arraste do outro lado da membrana é feito pelo gás de purga a uma alta vazão de forma a garantir o gradiente de pressão do vapor de água. O dessolvador de membrana representado na Figura 3.7B foi desenvolvido pela CETAC para ser acoplado ao nebulizador ultrassônico. Nesse, um tubo microporoso de Teflon é utilizado para remover o solvente com Ar como gás de purga.

A espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)

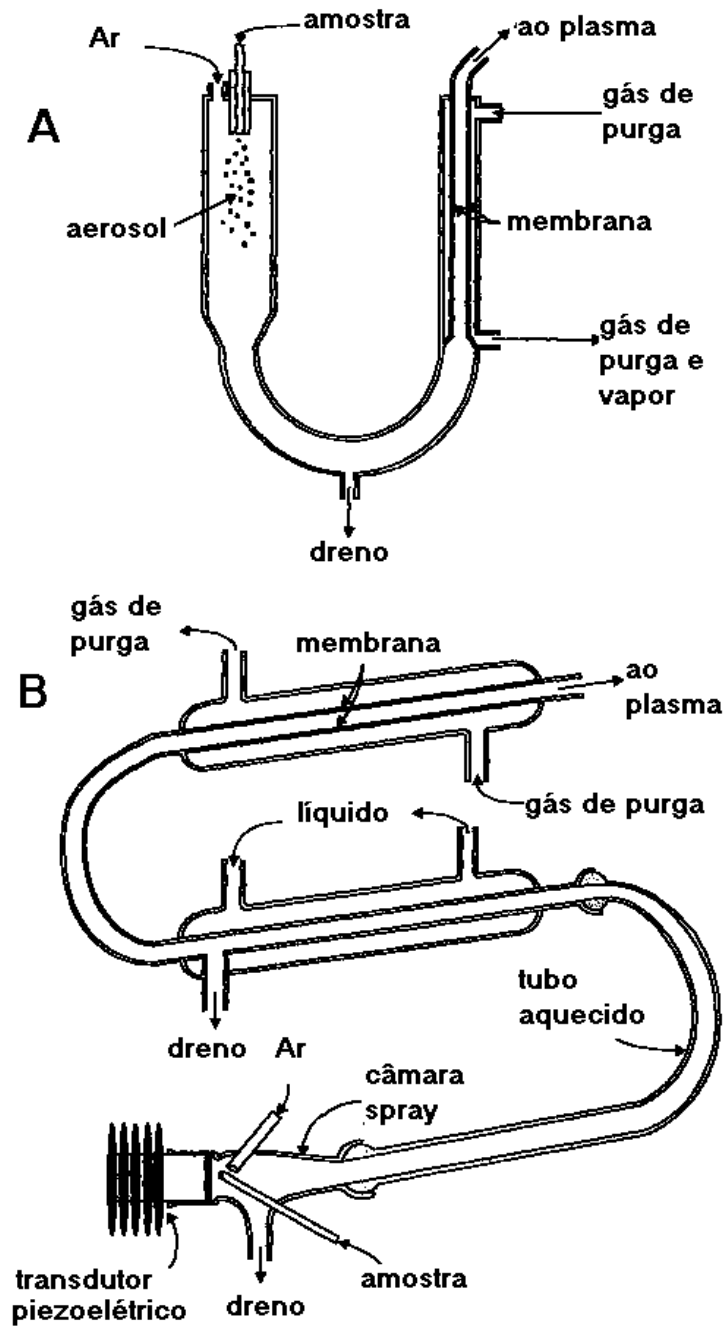


Figura 3.7. Dessolvatores com membranas para ICP. A) acoplado a termo-spray (VESTEC) B) acoplado a ultrassônico (CETAC)

Em alguns dessolvatores, têm sido usados tubos (0,6 mm di e 60 cm de comprimento) de aço inox aquecidos, envoltos na membrana

Nafion que é hidrofílica. Nesses a eficiência de dessolvatação foi de 99,4% para um aerossol contendo 1% v/v ácido nítrico [20].

3.3 Introdução direta da amostra no plasma

Existem dispositivos que transportam a solução da amostra até o plasma, inserindo-a no interior deste como aerossol, com eficiência >90%. O nebulizador de injeção direta DIN (Direct Injection Nebulizer) por exemplo, transporta volumes discretos da solução da amostra através de um capilar, o qual é introduzido no interior do canal central da tocha, empregando bombeamento por meio de gás em alta pressão (200 a 400 psi) [22]. Os volumes de amostras são definidos pela alça de amostragem colocada em válvula de injeção acionada eletronicamente. Assim, volumes pequenos de até 20 μ L são introduzidos reproduzivelmente [23]. O deslocamento de volumes definidos da solução da amostra e da solução transportadora através do capilar minimiza o efeito de memória entre as amostras, permitindo um aumento da frequência na introdução da amostra [24]. Ao empregar este dispositivo se deve programar o acionamento do injetor e a aquisição dos dados no ICP para efetuar as medidas no sinal transiente gerado. O esquema da montagem do DIN no ICP-MS é mostrado na Figura 3.4.

Este nebulizador tem sido utilizado para especificação de organometais por meio de acoplamentos com ICP-MS de cromatografia líquida (LC Liquid chromatography) [25] e, também cromatografia de exclusão por tamanho (Size exclusion chromatography) [26].

A espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)

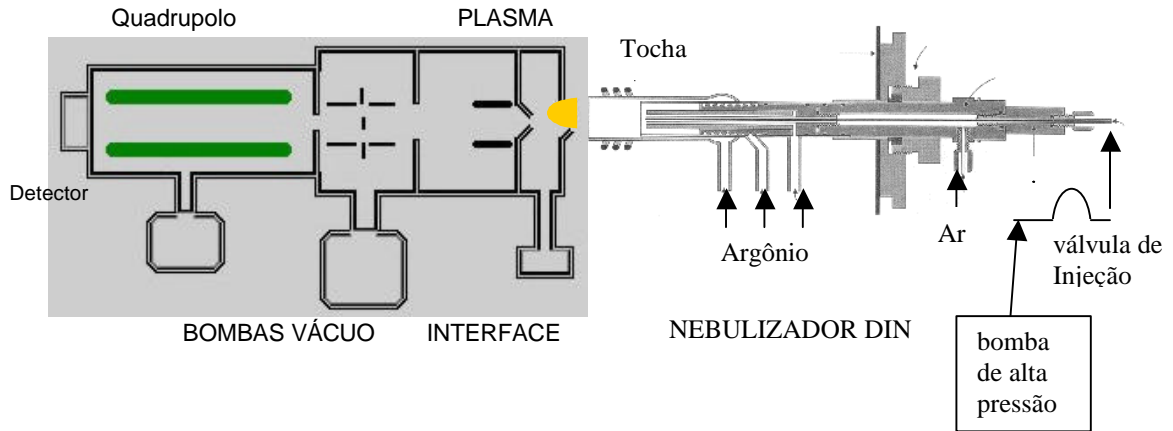


Figura 3.4 Esquema do ICP-MS com Nebulizador de Injeção Direta.

Outro nebulizador, mostrado na Figura 3.5, desenvolvido mais recentemente é similar ao nebulizador de injeção direta DIN, entretanto o bombeamento é com bomba peristáltica.

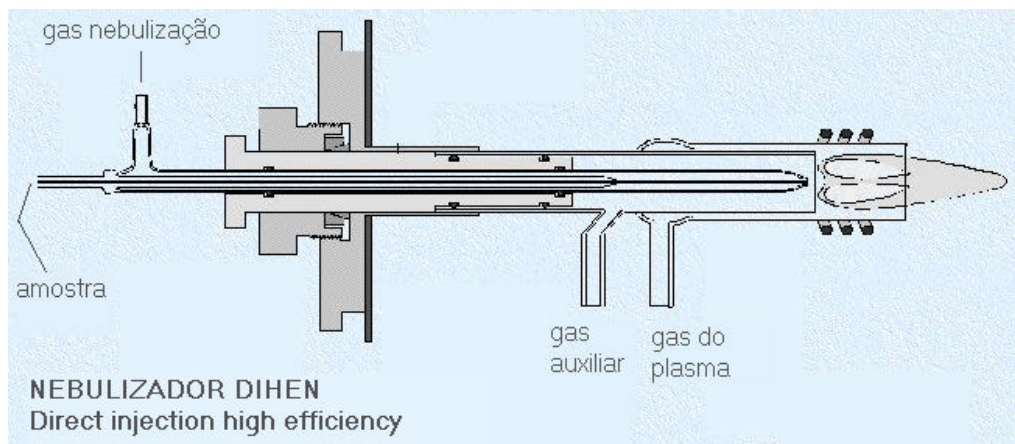


Figura 3.5 Esquema do nebulizador de injeção direta de alta eficiência (cortesia da Meinhard)

Esse micro nebulizador pneumático denominado DIHEN (Direct Injection High Efficiency Nebulizer) funciona de forma pneumática, similar ao HEN, entretanto o capilar é introduzido na parte central da

tocha, produzindo o aerossol da amostra na ponta da tocha, inserindo-o diretamente no plasma [27].

3.4 Vaporização eletrotérmica

A vaporização eletrotérmica (ETV Electrothermal Vaporization) de amostras para análises espectrométricas não é recente, L'vov foi o primeiro a aplicar a técnica para Espectrometria de Absorção Atômica (AAS Atomic Absorption Spectrometry) [28] há mais de 38 anos. O mesmo ocorre com o acoplamento da ETV em ICP em que tem sido descritos vários tipos de dispositivos eletrotérmicos, tais como, filamentos e superfícies metálicas, eletrodos de grafite enclausurados em cúpula de quartzo e fornos de grafite [29].

O primeiro trabalho de acoplamento de ETV em ICP-MS foi realizado por Gray e Date [30] no início da década de 80, onde os autores determinaram As, Cd, Pb, Se e Zn, além de isótopos de S. Seguindo este primeiro trabalho, Park et al. [31] acoplaram um dispositivo de ETV, usando um vaporizador de fita de Rênio, em ICP-MS e determinaram As, Cu, Mn, Pb, V, Zn e Ag em materiais certificados (National Bureau of Standards): folhas de orquídeas (SRM 1571), tecidos de ostras (SRM 1566) e Pb em sangue humano usado em estudos de calibração interlaboratorial. A técnica de ETV permite, também, a introdução de sólidos, tanto como suspensões naturais e/ou estabilizadas ou ainda diretamente como sólidos. Alguns exemplos da técnicas de introdução de sólidos em ETV-ICP-AES e ETV-ICP-MS [32-35] relataram

a análise direta de sólidos através da ETV-ICP-MS de suspensões para determinação de Ni, Cu, Cr, Pb, Co e Mn em materiais certificados, usando como vaporizador eletrotérmico um atomizador de grafite (HGA-600MS). Os limites de detecção obtidos, em ng/g, foram estimados para suspensões de 2 mg de amostra: Co: 0,070; Cu: 0,21; Cr: 3,2; Mn: 0,060; Ni: 0,24 e Pb: 0,012.

O processo de vaporização ocorre em uma câmara com aquecimento resistivo. Esta câmara tem uma conexão para o acoplamento com a tocha do ICP, uma abertura para introdução da amostra e também uma ou mais entradas para o gás de arraste. Após a introdução de uma pequena quantidade de amostra no interior da câmara, são programados estágios de aquecimentos que promovem a remoção do solvente, da matriz da amostra e por último a vaporização dos compostos contendo as espécies de interesse. A programação do sistema de ETV deve ser sincronizada com o sistema de aquisição de dados do ICP-MS, de forma a medir eficientemente os sinais transientes gerados.

A otimização das condições de aquecimento para vaporização do solvente, pirólise e vaporização da amostra deve merecer uma atenção especial para cada sistema e depende fortemente dos sistemas de aquisição de dados disponíveis nos equipamentos comerciais. Por exemplo, em ICP-MS pode-se utilizar o módulo de monitoramento de um único íon isotópico na otimização e após, aplicar para determinação multielementar por salto de pico.

A repetibilidade do sinal analítico no sistema de ETV-ICP-MS depende da precisão do volume amostrado para cada vaporização e, das condições do dispositivo eletrotérmico após sucessivas vaporizações. Um desvio relativo de até 20% é citado na literatura quando a introdução da amostra é realizada manualmente em atomizador de grafite [36]. Neste sentido, é necessário o desenvolvimento de amostradores automatizados na colocação da amostra sobre o filamento em substituição à introdução por micropipetas.

As alternativas analíticas envolvendo a introdução direta de sólidos no sistema ETV-ICP provocaram um considerável interesse nos últimos anos. Dentro deste contexto de análise direta de sólidos existem duas possibilidades: amostragem de sólido ou de suspensões. Na amostragem de sólidos, a amostra é diretamente introduzida no atomizador e vaporizada e/ou atomizada a partir de seu estado inicial. Na amostragem das suspensões, a amostra é introduzida como uma alíquota de uma suspensão estabilizada dentro do atomizador [34].

Em ETV recorre-se ao uso de modificadores químicos para provocar alterações nas propriedades térmicas, nos componentes da amostra ou na superfície de vaporização. No contexto da ETV-ICP-MS, é feita referência ao modificador químico quando se deseja mudar as propriedades de transporte do vapor do composto contendo o analito. Então, modificador químico pode ter efeitos químicos e físicos, cada um, melhorando as condições da determinação do analito. As quantidades utilizadas dependem da aplicação, mas estão, geralmente entre 25 a

250 µg. Os modificadores que melhoram a eficiência do transporte de massa da superfície do vaporizador para o gás do plasma é geralmente chamado carregador físico.[37,38]

Uma das vantagens na utilização da ETV está na superação da interferência espectral de íons poliatômicos, especialmente íons de óxidos, provenientes do solvente e/ou da matriz [39]. É bem conhecido que razão entre o íon monóxido do elemento e o elemento (MO^+/M^+) é dependente de parâmetros operacionais no plasma como velocidade de fluxo do gás carregador, potência incidente de radio-frequência, profundidade do amostrador, diâmetro do orifício de amostragem e formato do cone de amostragem.

As estratégias de calibração utilizadas em ETV-ICP-AES/MS envolvem a padronização externa, métodos de adição de padrões e padronização interna.

A determinação de precisas razões isotópicas em ETV-ICP-MS permite que a técnica de diluição isotópica seja implementada para determinação de elementos em baixas concentrações com maior precisão e exatidão, visto que o método de diluição isotópica é bastante tolerante as variações da quantidade de amostra vaporizada pelo dispositivo eletrotérmico, composição da matriz, instabilidade da transmissão dos íons e flutuações na sensibilidade do instrumento entre as amostras [40].

O uso do método da diluição isotópica (ID) em espectrometria de massas com fonte de plasma induzido em argônio com vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS) tem sido proposto como uma alternativa as

dificuldades da calibração, visto que a padronização interna é muito difícil, pois as eficiências de vaporização dos elementos de interesse são dependentes das suas características físico-químicas. Outro fator que limita as estratégias de calibração externa, é a natureza do sinal analítico transitório, decorrente da vaporização eletrotérmica, que depende da superfície do vaporizador, matriz do analito, vazões dos gases e programa de aquecimento utilizado nas etapas de secagem, pirólise e vaporização. O sinal transitório de curta duração restringe o número de isótopos ou elementos que podem ser determinados conjuntamente [41]. Recentemente, o uso da metodologia da diluição isotópica tem sido incrementada principalmente na hifenação ETV-ICP-MS, tanto para soluções [40,42,43], como para suspensões e sólidos [44], visto que a determinação da razão isotópica por ICP-MS é pouco ou não é afetada por efeitos de matriz, variação no sinal devido a instabilidades no plasma e variações na vaporização e/ou eficiência de transporte do aerossol do soluto da amostra até o plasma.

3.5 Vaporização por radiação Laser.

A focalização da radiação pulsante emitida por um sistema Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) sobre uma amostra sólida consegue arrancar partículas desta. O efeito nos sólidos tem sido denominado de ablação por laser (LA Laser Ablation) e usado como sistema de amostragem para ICP-MS [45]. A fonte de laser inserida em uma montagem ótica apropriada resulta na obtenção de um feixe com energia, coerência e estabilidade que permitem a

amostragem em pequenas áreas. Sistemas de amostragem com lasers de rubi [45], Nd-YAG [46], dímeros excitados (excimers) [47] ou mesmo, CO₂[48] e N₂ [49] têm sido usados em ICP-MS. A amostra é colocada em um dispositivo que efetua sua movimentação com alta precisão. Isto possibilita efetuar varredura espacial nas amostras através de inúmeras microanálises localizadas.

Este sistema de amostragem de sólidos tem tido muito êxito acoplado à ICP-MS pelas numerosas aplicações em amostras inorgânicas condutoras e não condutoras e também, compostos orgânicos. O sistema acoplado utiliza Ar para transporte do material na forma de aerosol seco diretamente para a tocha.

A quantidade de amostra retirada por unidade de tempo pelo laser depende do tipo de amostra, do meio em que a amostra se encontra, das condições da superfície, do comprimento de onda do laser, da energia e duração da pulsação deste e da focalização. De qualquer forma, a intensidade do sinal produzido é proporcional à quantidade de material retirado da amostra que é transportado para o plasma.

Diversas estratégias de quantificação têm sido propostas [50]. Entre estas temos a calibração com materiais certificados. Por exemplo para análises de materiais geológicos utiliza-se a calibração com padrões certificados NIST 610 e 612. Também são preparados sínteres como padrões multielementares. No caso da análise de ligas metálicas, conta-se com numerosos padrões.

3.6 Hifenação com técnicas de separação.

Várias aplicações têm sido descritas nas quais utiliza-se a combinação de cromatografia líquida (LC e HPLC) usando micro colunas acopladas com ICP-MS através de micronebulizadores [24,51]. Caruso e colaboradores têm efetuado especiação utilizando cromatografia com fluídos supercríticos (SFC Super Critical Fluids) em ICP-MS [52,53]. A partir de 1995 [54] a eletroforese capilar (CE capillary electrophoresis) têm sido acoplada a ICP-MS para especiação de organo-metálicos em fígado e urina [55].

REFERÊNCIAS

1. SHARP, B.L. Pneumatic nebulizers and Spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A Review: Part 1. Nebulizers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 3, p.613-652,1988.
2. SHARP, B.L. Pneumatic nebulizers and Spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A Review: Part 2. Spray Chambers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 3, p.939-963, 1988.
3. CANALS, A.; HERNANDIS V.; BROWNER, R.F. Evolution of drop size distributions for pneumatically generated aerosols in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, **Spectrochimica Acta**, v. 45B, p. 591-601,1990.
4. GUSTAVSSON, A. The determination of some nebulizer characteristics, **Spectrochimica Acta**, v. 39 B, p.743-746,1984.

5. MONTASER, A.; MINNICH, M.G. ; MCLEAN, J.A. ; LIU, H. Sample Introduction in ICPMS, Em: MONTASER, A. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Wiley-VCH, New York, 1998, cap.3, p.114.
6. OLSON, K.W.; HAAS JR., W.J.; FASSEL, V.A. **Apparatus for ultrasonic nebulization**, US Patent 4, 109.863,1978.
7. TARR, M.A.; ZHU, G. ; BROWNER, R.F. Transport effects with dribble and jet ultrasonic nebulizer, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, 813-817, 1992.
8. WIEDERIN, D.R.;. HOUK, R.S ; WINGE, R.K. ; D'SILVA, A.P. Introduction of organic solvents into Inductively coupled plasmas by ultrasonic nebulization with cryogenic desolvation. **Analytical Chemistry**, v.62, p.1155-1160,1990.
9. HUTTON, R.C. ; EATON, A.N. Role of aerosol water vapor loading in inductively coupled mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.2, p.595-598,1987.
10. WIEDERIN. D.R. Characterization of a high efficiency microconcentric nebulizer for ICP spectroscopy, presented at the 21st Annual Meeting of the Federation on Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies. St. Louis, Missouri, USA, 1994.
11. NAM, S.H.; LIM, J.S. ; MONTASER, A. High efficiency nebulizer for argon inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, p.1357-1362, 1994.

12. LIU, H. ; MONTASER, A.. Phase-Doppler diagnostic studies of primary and tertiary aerosols produced by a new high efficiency nebulizer. **Analytical Chemistry**, v.66, p. 3233-3242,1994.
13. PERGANTIS, S.A.; HEITHMAR; E.M.; HINNERS. T.A. Microscale flow injection and microbore high performance liquid chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.67, p. 4530-4535 ,1995.
14. WIEDERIN, D.R.; HOUK, R.S.; WINGE, R.K.; DA SILVA, A.P. Introduction of organic solvents into inductively coupled plasma by ultrasonic nebulization with cryogenic desolvation, **Analytical Chemistry**, v. 62, p.1155-1160, 1990.
15. ALVES, L.C.; MINNICH, M.G.; WIEDERIN, D.R.; HOUK, R.S. Removal of organic solvents by cryogenic desolvation in inductively coupled plasma mass spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, p.399-403, 1994.
16. ALVES, L.C.; WIEDERIN, D.R.; HOUK, R.S. Reduction of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by Cryogenic desolvation, **Analytical Chemistry**, v. 64, p.1164-1169, 1992.
17. CHIAPPINI, R.;TAILLADE, J.M.; BREBION, S. Development of a High sensitivity inductively coupled plasma mass spectrometry for actinide measurements in the femtogram range, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, p.497-503,1996.

18. LUO, S.K.; BERNDT, H. Sample Introduction in ICP spectrometry by Hydraulic High pressure nebulization. **Spectrochimica Acta**, v. 49B, p.485-492, 1994.
19. JAKUBOWSKI, N.; JEPKENS, B.; STUEWER, D.; BERNDT, H. Speciation analysis of chromium by ICP-MS with Hydraulic High Pressure Nebulization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, p.193-198, 1994.
20. YANG, J.; CONVER, T.S.; KOROPCHAK, J.A.; LEIGHTY, D.A. Use of multitube Nafion membrane dryer for desolvation with Themospray sample introduction to ICP-AES. **Spectrochimica Acta**, v.51B, p.1491-1503, 1996.
21. AVERY, T.W.; CHAKRABARTY, C.; J.J. THOMPSON. Characterization and optimization of a direct injection nebulizer for introduction of organic solvents and volatile species into an inductively coupled plasma. **Applied Spectroscopy**, v.44, p. 1690-1698, 1990.
22. WIEDERIN, D.R.; HOUK. R.S. Measurements of aerosol particle size from a direct injection nebulizer, **Applied Spectroscopy**, v.45, p.1408-1412, 1991.
23. BELLATO, A.C.D.S. Determinação isotópica e elementar de boro em amostras vegetais por espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS). Piracicaba, 1999. 71 p. Dissertação de Mestrado, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
24. SHUM, S.C.; NEDDERSEN, R. ; HOUK, R.S.. Elemental speciation by liquid chromatography inductively coupled plasma mass

- spectrometry with direct injection nebulization. **Analyst**, v. 117, p.577-582, 1992.
25. SHUM, S.C.; HOUK, R.S.. Elemental especiation by anion exchange and size exclusion chromatography with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization. **Analytical Chemistry**, v.65, p. 2972-2976,1993.
26. TAN, H. ; MEINHARD, B.A. ; MEINHARD, J.E. Recent investigations of Meinhard Concentric nebulizers, presented at the 19th Annual Meeting of the , Phyladelphia, USA, setembro 1992.
27. MCLEAN, J.A.; ZHANG, H.;MONTASER, A. A Direct Injection High efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.70, p.1012-1020, 1998
28. L'VOV, B. V. Twenty-Five Years of Furnace Atomic Absorption Spectroscopy. **Spectrochimica Acta**, v. 39B n.2/3, p. 149-157, 1984.
29. SHEN, W. L.; CARUSO, J.A.; FRICKE, F.L.;SATZGER, R. D. Electrothermal Vaporisation Interface for Sample Introduction in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 5, p. 451-455,1990.
30. GRAY, A. E DATE, A. R. Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry Using Continuum Flow Ion Extraction. **Analyst**,v.108,p. 1033 - 1050.
31. PARK, C.J.; VAN LOON, J.C.; ARROWSMITH, P. E FRENCH, J. B. Sample Analysis Using Plasma Source Mass Spectrometry with

- Electrothermal Sample Introduction. **Analytical Chemistry**, v.59,p. 2191-2196, 1987.
32. BIN, H.; ZUCHENG, J. E YUN'E, Z. Slurry Sampling and Fluorination Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry for the Direct Determination of Molybdenum in Food. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.6,p.623-626,1991.
33. VERREPT, P.; GALBÁCS, G.; MOENS, L.; DAMS, R. E KURFURST, U. Solid Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. **Spectrochimica Acta**, v.48B,p. 671- 680, 1993.
34. GRÉGOIRE, D. C.; MILLER-IHLI, N. J. E STURGEON, R. E. Direct Analysis of Solids by Ultrasonic Slurry Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, 605 -609, 1994.
35. BARTH, P. E KRIVAN, V. Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Technique Using a Tungsten Coil Furnace and Slurry Sampling. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** , v.9, p.773-777,1994.
36. J. G., WILLIAMS, Sample Introduction for Liquids and Gases, p.81-124. In: Jarvis, K.E.; Gray, A. L. e Houk, R. S. **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. London, Glasgow: Blackie & Son Ltd., 1991.
37. GRÉGOIRE, D.C.; ALMAAWALI, S.; CHAKRABARTI, C.L. Use of Mg/Pd chemical modifiers for the determination of volatile elements

- by electrothermal vaporization ICP-MS – Effect on mass transport efficiency. **Spectrochimica Acta**, v. 47B, p. 1123-1132, 1992.
38. GRÉGOIRE, D.C., Electrothermal Vaporization for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission and Mass Spectrometry, Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Florida, January, 7, (1996).
39. BERES, S.; THOMAS, R.; DENOYER E. E BRUCKNER, P. The Benefits of Electrothermal Vaporization for Minimizing Interferences in ICP-MS. **Spectroscopy**, v. 9, n.1, p.20-26, 1994.
40. BOWINS, R.J. ; MCNUTT, R.H. Electrothermal Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Method for the Determination of Sub-ng ml⁻¹ Levels of Lead in Human Plasma. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, p. 1233-1236, 1994.
41. GRAY, D.J., WANG, S., BROWN, R. Stability and sensitivity enhancement using ETV-ICP-MS **Applied Spectroscopy**, v. 48, n.11, p. 1316-1320, 1994.
42. GRÉGOIRE, D.C., LEE, J. Determination of Cadmium and zinc isotope ratios in sheep's blood and organ tissue by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, p.393-397, 1994.
43. CHANG, C-C., JIANG, S-J., Determination of copper, cadmium and lead in biological samples by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, p.75-80, 1997.

44. VANHAECKE, F., BOONEN, S., MOENS, L., DAMS, R. Isotope dilution as a calibration method for solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.12, p.125, 1997.
45. GRAY, A.L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry, **Analyst**, v.110,p.551-556, 1985.
46. GÜNTHER, D.; LONGERICH, H.P.; FORSYTHE, L.; JACKSON, S.E. Laser ablation microprobe-inductively coupled plasma mass spectrometry, **American Laboratory**, 27,p. 24-29, 1995.
47. GEERSTEN, S.; BRIAND, A.; CHARTIER, F.; LACOUR, J.L.; MAUCHIEN, P.; SJOSTROM, S.; MERMET, J.M. Comparison between infrared and ultraviolet ablation at atmospheric pressure – implication for solid sampling inductively coupled plasma. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**,9, 17,1994.
48. LIN, S.; PENG,C. Studies on the application of laser sampling ICP-AES, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, V.5, P. 509-514, 1990.
49. KAGAWA K.; MATSUDA, U.; YOKOI, S.; NAKAJIMA,S. Nitrogen laser ablation analysis using the primary plasma as a standard for the quantification of vaporised atoms. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.3, p.415-419, 1988.
50. DURRANT, S. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.14, p.1385-1403, 1999.

51. SHUM, S.C.K.; PANG, H.M.; HOUK, R.S. Speciation of mercury and lead compounds by microbore column liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization. **Analytical Chemistry**, v.64, p.2444-2450, 1992.
52. VELA, N.P.; OLSON, L.K.; CARUSO, J.A. Elemental speciation with plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.65, p.585A-597A, 1993.
53. CAREY, J.M.; CARUSO, J.A. Plasma spectrometric detection for supercritical fluid chromatography, **Trends in Analytical Chemistry**, v.11, p.287-293, 1992.
54. OLESIK, J.W.; KINZER, J.A.; OLESIK, S.V. Capillary electrophoresis inductively coupled plasmaspectrometry for rapid elemental speciation, **Analytical Chemistry**, v.67, p.1-12, 1995.
55. LU, Q.; BARNES, R.M. Evaluation of an ultrasonic interface for CE-ICP-MS, **Microchemical Journal**, v.54, p.129-143, 1996.

CAPÍTULO 8. EL SISTEMA ICP-MS

Las temperaturas de la fuente de plasma ICP (de hasta 8.000 K), la alta densidad electrónica, el campo magnético inducido por la fuente de radio frecuencia, la bobina de cobre colocada en el extremo de la antorcha, fueron los principales obstáculos encontrados para evitar descargas eléctricas secundarias en el acoplamiento del plasma con espectrómetros de masas.

El primer acoplamiento de la fuente de plasma con un espectrómetro de masas fue propuesto por Gray en 1974. Sin embargo, la viabilidad de usar una fuente de ICP, para determinaciones multi-elementales por espectrometría de masas, solamente fue demostrada en 1980.

4.1 Interfase del Plasma con el espectrómetro de masas (ICP -MS).

El muestreo de las especies en el plasma y su transporte hasta el espectrómetro de masas depende de la construcción de una interfase adecuada. La interfase de muestreo y extracción de los iones consiste en dos conos metálicos colocados en secuencia con perforación circular en el ápice. Los conos son producidos en Pt o aleación de Ni, materiales resistentes a temperaturas altas (3000 K).

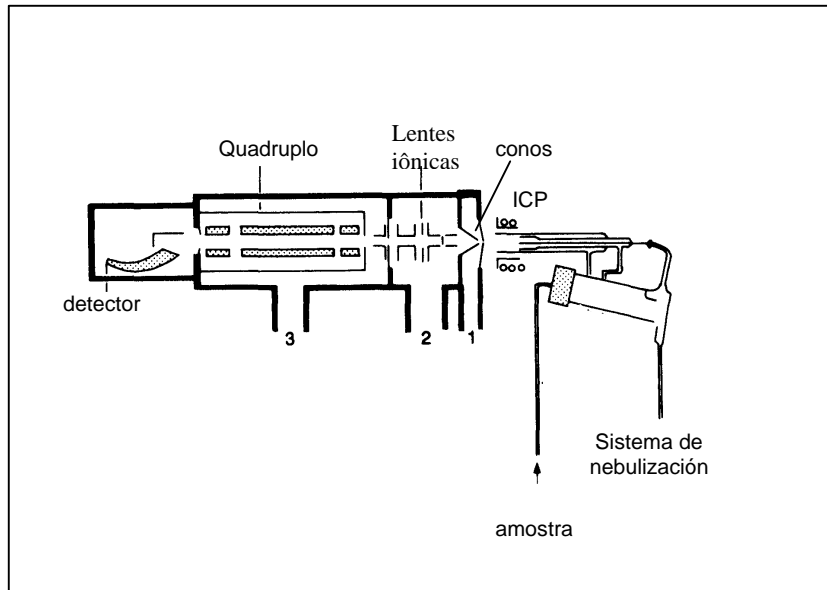


Figura 4.1 Diagrama del sistema ICP-MS. 1, 2 e 3 representan las tres etapas al vacío. (Jarvis et al., 1992).

El cono de muestreo está montado en una estructura metálica refrigerada, ya que es insertado en la región central del plasma. Al encontrar el cono de muestreo, el plasma se enfría y muda su formato externo produciendo una capa de gas alrededor del cono (boundary layer). Cuando el orificio del cono de muestreo es pequeño, de $50\mu\text{m}$ se forma una película continua de plasma cubriendo todo el cono [3]. En ese caso esta capa adquiere temperatura intermedia entre la del plasma y la del cono, lo que lleva a la formación de iones moleculares de óxidos y de otras especies las cuales serán introducidas en el espectrómetro. Para evitar este efecto indeseable, son proyectadas aberturas mayores que $200\mu\text{m}$ para el orificio del cono, las que permiten que el plasma penetre en esa capa evitando el enfriamiento.

Así, una región del plasma es muestreada y el material colectados es transferido de forma representativa y continua (Continuum flow sampler).

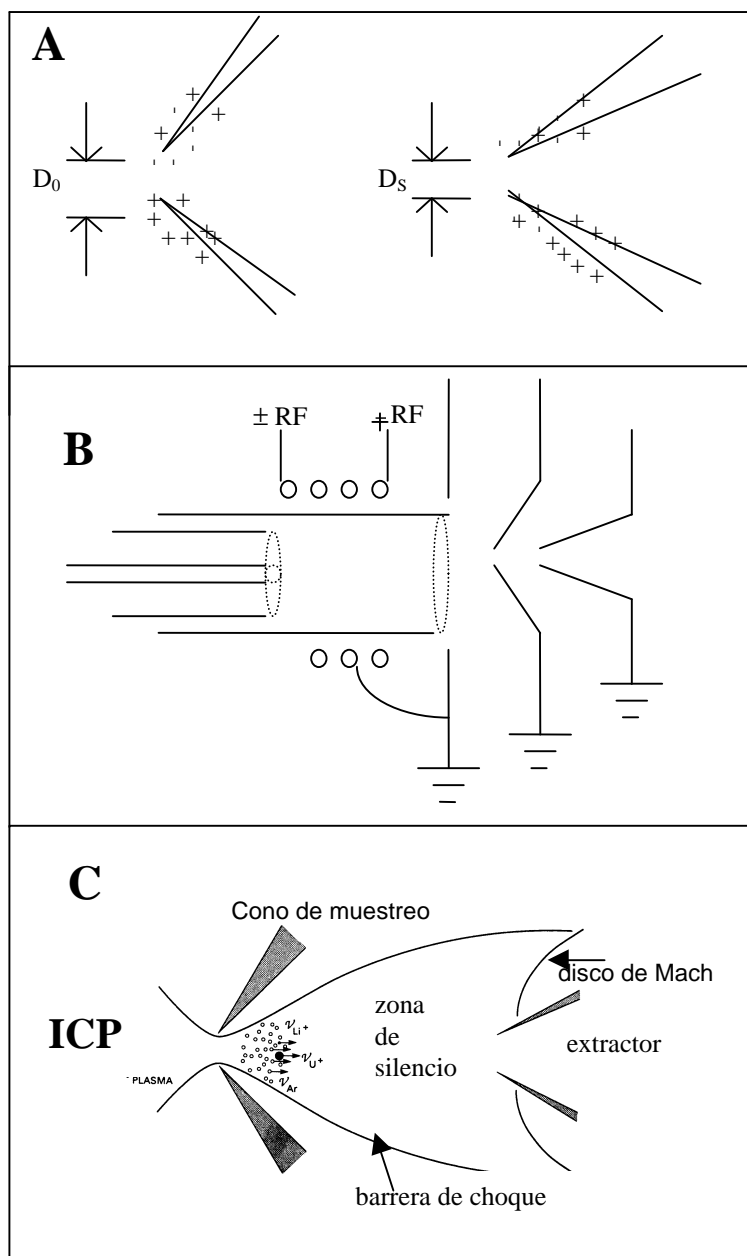


Figura 4.2 A) Dimensiones de la interfase y B) configuración para conexiones electricas de la bobina de inducción del plasma en ICP-MS. C) Ilustración del haz supersónico entre los conos de muestreo y extractor. v indica velocidad de los iones [4].

El plasma se considera neutro porque contiene igual número de cargas positivas y negativas, esto implica que el cono colecta iones, electrones, átomos y moléculas neutras.

Sin embargo, debido a la movilidad mayor de los electrones se forma una corriente eléctrica entre el plasma y la superficie metálica, y como esa corriente es mayor que el flujo de iones se tiene como resultado un cumulo de potencial negativo en el cono. De esa forma la los electrones so repelidos de la superficie do cono y los iones positivos atraídos como es representado en la Figura 4.2A.

Por otro lado, existe um gradiente de potencial da RF a lo largo de la bobina de inducción la cual está capacitivamente acoplada con el plasma. El plasma por su vez está electricamente acoplado al cono por la carga positiva distribuída alrededor deste. La impedancia de este acoplamiento es probablemente menor que la del acoplamiento capacitivo plasma-bobina de inducción produziendose, asi un divisor de potencial.

La proximidad del cono metálico con la bobina de inducción del plasma provoca una descarga secundaria en la región del orificio del conoe. Esto lleva a efectos indeseables, tales como, aumento del cotinuum por la entrada de fotones y electrones rápidos, aumento del fondo por constituyentes del cono (Ni, Pt) debido a la erosión deste, lo que disminuye su vida útil, aumenta la producción de iones con dupla carga y exceso de ruidos en el sistema de control electrónico y en el

sistema de adquisición de datos. Ha sido descrito, también, el aumento de la energía cinética de los iones y el ensanchamiento en la distribución de m/z lo que degrada la resolución en el cuadrupolo [5]. Para superar estos problemas, fueron conectados a tierra el centro de la bobina de inducción, eliminando el riesgo de descarga en el orificio [6], y también el cono de muestreo, como representado en la Figura 4.2.

4.2 Dinámica de los gases en la Interfase ICP-MS

La interfase entre la antorcha del plasma y el espectrómetro de masas es una parte crítica del ICP-MS. Para muestreo de los iones del plasma fue propuesto inicialmente usar un cono con abertura de 0,05 mm de forma a producir una expansión del gas que en el plasma está a presión atmosférica (700 mbar) al pasar para vacío de 10^{-3} mbar. Esa configuración no funcionó bien debido a problemas de erosión o obstrucción del orificio del cono. Douglas y French [7] describieron una interfase alternativa cuyo diseño era similar al usado por técnicas que usan haz molecular. En esa interfase, el tamaño del orificio pasó a ser de 1 mm dejando que el plasma se expandiera para una región con presión de 1 mbar. Esta alternativa fue adoptada en los equipos comerciales, considerando que la dinámica del gas en esa interfase y las propiedades del gas que es introducido en el espectrómetro son de fundamental importancia para el buen desempeño de la técnica.

La Figura 4.4 muestra, de forma esquemática, la interfase de muestreo y separación de los iones. El plasma atraviesa el orificio del

cono de muestreo produciendo un haz de iones libres y el flujo central de este alcanza el cono de separación pasando, enseguida, para la región de la óptica iónica.

La presión en la interfase debe ser suficientemente baja (1 mbar) para evitar reacciones químicas. Por otro lado, el diámetro del orificio del cono de muestreo debe ser suficiente para maximizar la colecta de los iones, con el consecuente aumento de sensibilidad, evitar reacciones químicas y obstrucciones. El flujo de gas por el cono de muestreo no puede exceder el flujo total de gas en la antorcha, de forma que la mayor parte de los iones del analito en el plasma sea muestreada, y no los de la atmosfera circundante. El diámetro del cono de muestreo debe ser mayor que la longitud de Debye. Esta es una medida de la distancia del campo eléctrico de un ion sentida por los electrones.

Segundo la teoría de Debye, la longitud de onda correspondiente a la más alta frecuencia debe ser de la misma orden de magnitud que la distancia entre los átomos.

$$V_{Li^+} = V_{U^+} \Rightarrow m_{Li^+} V_{Li^+}^2 \ll m_{U^+} V_{U^+}^2 \quad [4.1]$$

La longitud de Debye en el plasma es dada por:

$$\lambda_D = 6,9 (T_e / n_e)^{1/2} \quad [4.2]$$

Considerando : $T_e = 10^4$ K

$$n_e = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

como $\lambda_D = 2 \times 10^{-4} \text{ mm}$, siendo por lo tanto, mucho menor que la abertura de 1 mm del cono y el plasma fluye a través del orificio sin separación de carga.

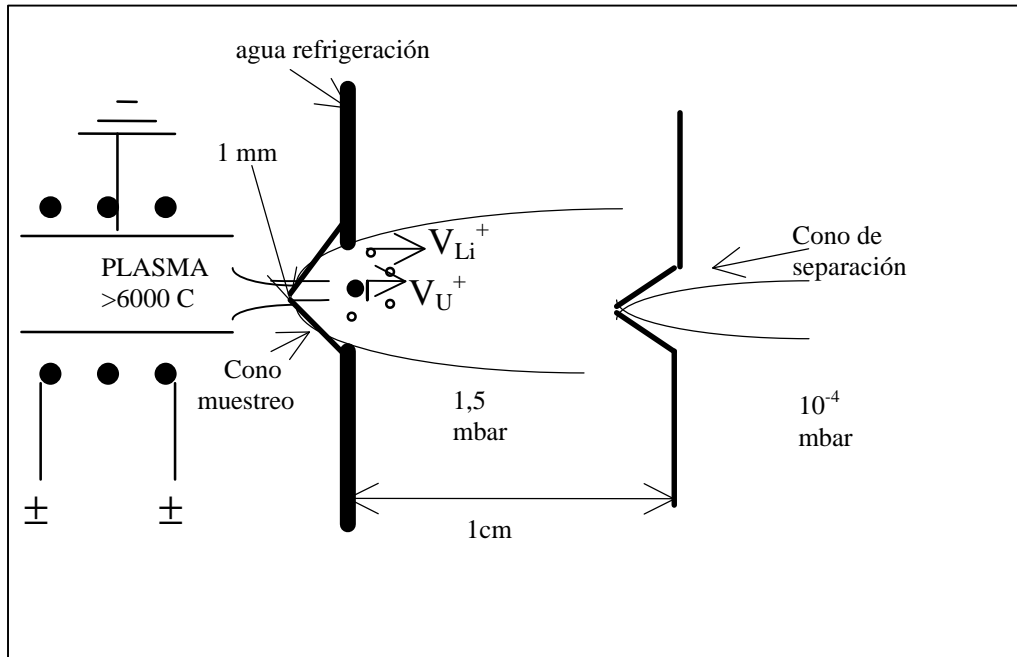


Figura 4.3 Diagrama de la Interfase del ICP-MS.

El plasma fluye a través del orificio del cono de muestreo formando un haz libre, cuyo eje pasa a través del cono de extracción.

El flujo de gas que pasa por el primer cono es dado por :

$$G_0 = 0,455 n_0 a_0 D_0^2 \quad [4.3]$$

En la cual : n_0 es la densidad en el plasma

D_0 es el diámetro del orificio del cono de muestreo.

a_0 es un parámetro que depende de las características del gas del plasma : masa (m), calor específico (γ); temperatura T_0 y constante de Boltzman (k) según la ecuación:

$$a_0 = (\gamma k T_0/m)^{1/2} \quad [4.4]$$

Considerando un plasma a $T= 5000$ K y, $D_0 =1,14$ mm, el cálculo del flujo resulta en $G_0 = 1.1 \times 10^{21} \text{ s}^{-1}$ o 2,5 atm.L/min. Aunque este valor exceda el flujo de gas del canal central del plasma (típico 1 L/min), todavía es inferior al flujo total del gas del plasma 15 L /min.

Ese modelo supone que la temperatura y la velocidad de flujo son uniformes a través del plasma en la antorcha, lo que es válido para distancias encima de 10 mm de la bobina de inducción.

Después que atraviesa el cono, mientras el gas se expande en el vacío la temperatura del gas y la velocidad local del sonido disminuyen. Cuando la velocidad del flujo de gas excede la velocidad local del sonido se llega al flujo supersónico. El Número de Mach es la relación entre la velocidad de flujo y la velocidad del sonido en el local. La expansión adiabática del gas en una región de presión reducida forma un haz libre como esquematizado en la Figura 4.3. En ese haz, la densidad del gas disminuye a medida que se aleja del cono, axial y radialmente. El proceso de expansión del plasma al pasar por el cono es adiabático porque ocurre tan rápidamente que no es influenciado por flujos de entrada o salida de calor del plasma.

Una expresión aproximada para el número de Mach en la expansión de gas monoatómico como Ar, fue propuesta en 1988 por Douglas y French en función de la distancia desde el cono de muestreo (x) y del diámetro del orificio D_0 .

$$M = 3,26\left(\frac{x}{D_0}\right)^{2/3} - 0,61\left(\frac{x}{D_0}\right)^{-2/3} \quad [4.5]$$

Como representado (Figura 4.2C) en la región entre los conos, el haz muestreado del plasma sufre expansión. La zona expandida es rodeada por una onda de choque (barrera de choque) y un disco de Mach (Figura 4.2C) formada por la colisión de la frente de partículas aceleradas que vienen del plasma con las especies más lentas del gas de fondo. La región dentro de la barrera de choque se denomina de zona de silencio, y la presión es considerablemente menor de que la presión del gas de fondo en el resto del compartimiento. En el límite de la barrera y del disco de Mach la densidad aumenta, el gas se calienta alcanzando temperatura próxima a la fuente y el flujo se transforma en subsónico. Este calentamiento llega a provocar la emisión de átomos lo cual ya fue fotografiado [4].

El disco de Mach se localiza más lejano cuando el vacío es más intenso, no afectando la región central del flujo la cual permanece constante. Fue demostrado que las condiciones del plasma en la región

entre los conos se distancian de las condiciones de la fuente cuando el número de Mach se aproxima de 1.

El cono extractor debe ser localizado en la región supersónica, porque en caso contrario se puede producir una nube de gas estancado, en la cual habrán condiciones para reacciones de recombinación que afectarán el espectro de masas.

La distancia entre los conos X_m es dada por:

$$X_m/D_0 = 0,67 (P_0/P_1)^{1/2} \quad [4.6]$$

En la cual : P_0 presión atmosférica y P_1 presión reducida en la región de expansión.

En el proceso de extracción de un haz de partículas libres a través del cono de extracción la densidad del flujo de gas disminuye proporcionalmente a la distancia, mientras que la velocidad es aproximadamente constante e inversamente proporcional a la masa

$$v = (5kT_0/m)^{1/2} \quad [4.6]$$

Para distancias próximas del disco de Mach, el gas de fondo puede penetrar en el haz libre contribuyendo para aumentar la carga en el sistema de vacío y enfriamiento o dispersión del flujo central.

En las descripciones anteriores sobre las características del flujo central del haz libre, no fue considerada la presión en la región de

expansión, esto porque la barrera de choque protege este flujo de la presión del gas. La presión para dentro del cono de extracción y todas las características del espectro de masas (sensibilidad, formación de iones moleculares y de dupla carga) no fueron afectados cuando se mudó en diez veces la presión en la interfase.

Las ecuaciones presentadas describieron las propiedades del haz libre para un flujo de gas neutro. Como la fracción de gas ionizado en el plasma es baja (10^{-3}) se espera que el plasma presente el mismo comportamiento de expansión de un gas neutro. Esto ha sido confirmado experimentalmente. La densidad de iones disminuye proporcionalmente con la densidad del gas neutro, y la estructura de choque no muda con pequeña ionización del gas.

La temperatura cinética del gas calculada en el orificio del cono de separación es aproximadamente 155 K. Los estudios que tratan sobre expansión del plasma en el vacío muestran que, debido a la gran diferencia de masa entre átomos y el electrón la temperatura cinética de estos permanece próxima de la temperatura de la fuente. Esto vale tanto para modelos teóricos como en las mediciones directas de densidades iónicas, mostrando que la densidad cae rápidamente en la expansión de forma que no ocurra recombinación ion-electrón y el grado de ionización permanezca igual al de la fuente.

CAPÍTULO 5. PARTES DO ESPECTRÔMETRO

Nos espectrômetros de massas, os íons são dirigidos de forma a obter a separação e detecção deles. Após formação dos íons, estes são conduzidos até o analisador de massas através da aplicação de campos elétrico-magnéticos estabelecidos entre placas com diferentes potenciais. A separação espacial dos íons de diferentes razão massa/carga ocorre por desvio de trajetória devido à ação de campos magnéticos e elétricos. A separação dos íons pode ser temporal, como no caso dos quadrupólos, o qual atua como um filtro, conduzindo um íon após o outro até o detector. Todos esses processos ocorrem em compartimentos mantidos sob vácuo.

5.1 Sistemas de vácuo

Na condução de partículas carregadas, a função do vácuo é evitar que estas colidam com outras partículas. O caminho livre médio de um íon é o espaço que este percorre antes de uma colisão e depende do vácuo. Na Tabela 5.1, são apresentados alguns valores do percurso livre médio percorrido por um íon submetido a diferentes condições de vácuo.

Tabela 5.1. Valores de percurso livre médio correspondentes a diferentes situações de vácuo.

Pressão [mbar]	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	1
Percurso livre médio [mm]	2.000	200	20	2	0,0002

Diferentes dispositivos podem ser utilizados para produzir vácuo, tais como, a trompa d'água (Venturi) que é o mais simples deles, bombas criogênicas e iônicas. Atualmente, os tipos de bombas utilizadas nos espectrômetros de massas são as turbomoleculares e as difusoras.

As bombas difusoras funcionam por fracionamento de um óleo, o qual encontra-se depositado na sua parte inferior. Este óleo, ao ser aquecido, produz vapores que sobem por chaminés concêntricas até encontrar uma saída lateral, pela qual escapam na forma de jato, chocando-se com as paredes laterais refrigeradas, onde condensam e voltam ao depósito inferior. O jato captura moléculas do ar ou de qualquer gás reduzindo continuamente a pressão do sistema. Geralmente, as bombas difusoras funcionam acopladas a uma bomba rotativa que elimina as moléculas dos gases e os componentes mais leves do óleo fracionado, os quais se acumulam nos tubos laterais, enquanto a fração mais pesada e pura do óleo permanece nos tubos centrais. As bombas difusoras são lentas para atingir o vácuo, devem ser refrigeradas e podem apresentar problemas de contaminação devido ao óleo. Por outro lado, têm alta razão de compressão para gases leves, são mais simples, de manutenção mais barata, resistentes a agentes corrosivos e não vibram.

As bombas turbomoleculares têm aspas que giram a uma grande velocidade (60.000 a 90.000 rpm). As moléculas dos gases da câmara superior chocam-se com as aspas e são desviadas para uma câmara inferior, de onde são evacuadas uma bomba rotativa mecânica. Essas

bombas permitem que o vácuo seja rapidamente alcançado, não usam óleo, o que reduz o risco de contaminação e não requerem um sistema sofisticado de refrigeração. Entretanto, são caras, não devem ser utilizadas quando gases corrosivos estão presentes e apresentam uma baixa razão de compressão, sendo mais eficientes para moléculas maiores.

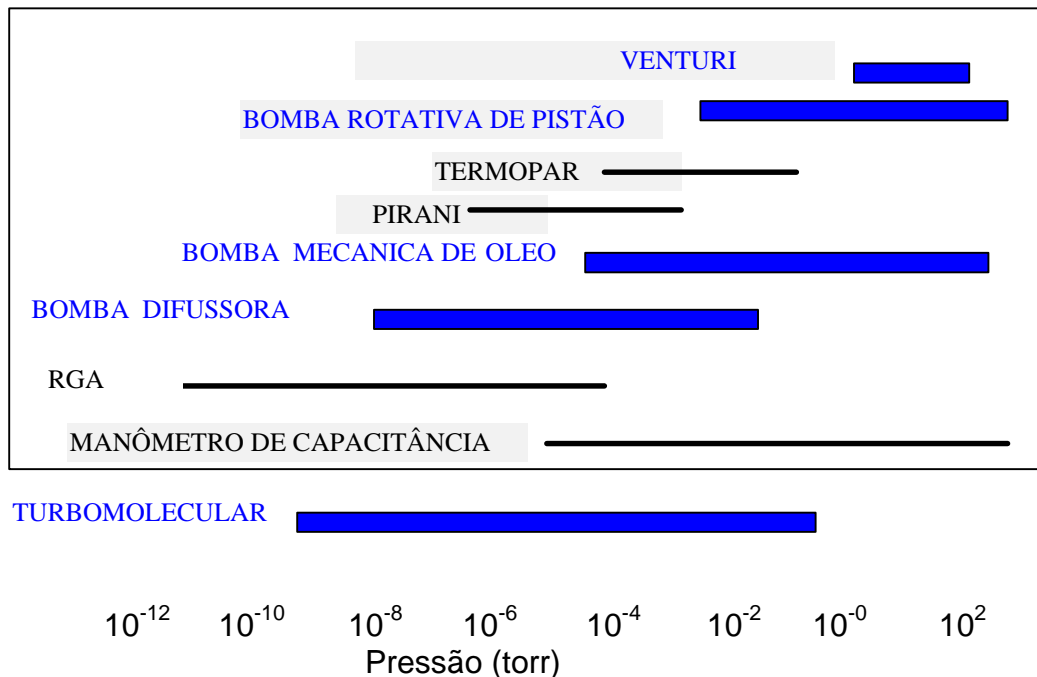


Figura 5.1 Faixas de trabalho de sistemas de vácuo (azul) e regiões úteis para diferentes medidores de vácuo (preto).

5.2 Condução e focalização dos íons

Após o cone de separação, encontram-se uma série de placas energizadas sob vácuo de 10^{-4} mbar. Entre essas placas estabelece-se um campo magnético que permite conduzir os íons em direção ao

quadrupólo enquanto as partículas neutras são eliminadas pelas bombas de vácuo. Dá-se dessa forma, a focalização em feixe colimado dos íons com similar distribuição de energia. A trajetória dos íons através das lentes iônica depende da energia cinética destes e das voltagens aplicadas.

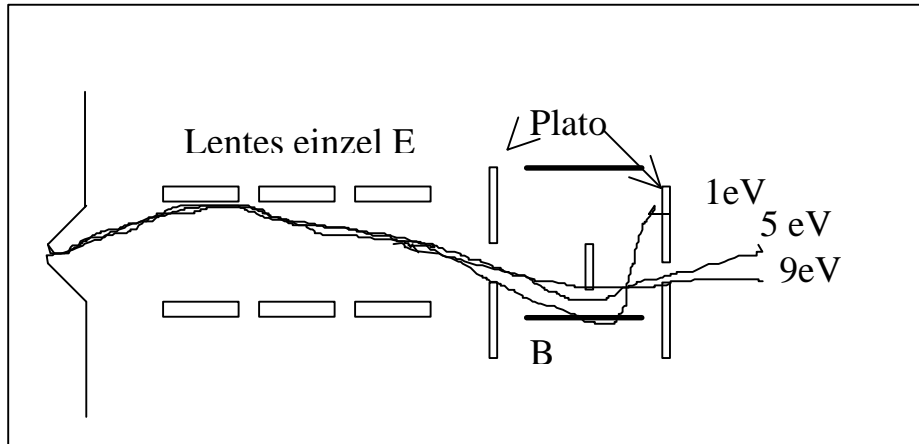


Figura 5.2. Diagrama das linhas equipotenciais geradas nas lentes com potenciais E=-30V, P=-18V, B=4V e S=-9V e B. Trajetórias para íons de diferentes Ecinética.

Os principais efeitos que afetam a condução dos íons provocando tendência no espectro de massas são:

1. Propriedades cromáticas da ótica iônica devido às diferenças de energia dos íons. Calculando-se a energia cinética dos íons considerando a velocidade $v = 3 \times 10^5$ cm/s encontram-se os valores da Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Energia dos íons na região das lentes.

Massa do íon	10	40	100	238
Energia (eV)	0,5	2	5	12

2. Desvios e espalhamento do feixe de íons leves devidos à alta carga espacial provocada por efeitos coulombianos dos íons mais pesados.
3. Deposição de material nas lentes o qual provoca o isolamento destas.

5.3 Analisadores

5.3.1 Tipos de analisadores mais usados.

O analisador é a parte do espectrômetro na qual são definidas as características da determinação, tais como resolução, sensibilidade, faixa de massas, etc. Entre estes temos:

- Setor magnético, no qual a separação de íons acelerados ocorre pela ação de um campo magnético perpendicular à trajetória de entrada. Na janela de saída, as partículas são separadas de acordo com a razão momento/carga. Os íons de mesma massa nem sempre têm a mesma energia. A varredura da intensidade do campo magnético faz com que os íons de diferentes energias sejam focalizados na janela de saída.
- Setor eletrostático, este funciona como um filtro de energia, no qual a dispersão de massa de íons monoenergéticos é zero.
- Setores magnético e eletrostático, no qual a focalização ocorre por direção e energia. Apresentam uma alta resolução mesmo para íons que apresentam energias em uma ampla faixa.
- Setores magnéticos em série, pode ter também setores eletrostáticos. Apresentam alta resolução para íons monoenergéticos.

- Quadrupólos, considerados filtros de massas, nestes a resolução é independente da distribuição de energia. Possibilitam efetuar varredura rápida.
- Tempo de vôo com fonte pulsante. Este requer eletrônica muito rápida.

Os tipos de analisadores mais usados em ICP-MS são os que empregam duplo setor magnético e elétrico para alta resolução e os que se baseiam em quadrupólos para análises de rotina por permitir efetuar varreduras rápidas.

5.3.2 O Analisador de massas quadrupolar

Da região das lentes os íons passam para a área do espectrômetro de massas, na qual o vácuo é de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar

O analisador de massas quadrupolar é composto, basicamente, por dois pares de cilindros paralelos e eqüidistantes de um eixo central, nos quais são aplicadas diferenças de potenciais (ddp) alternadas (RF) e contínuas (d.c.) com amplitudes V e U , respectivamente.

A corrente de RF faz com que a trajetória do íon, entre os cilindros, seja oscilante, com uma freqüência ωt . As ddp são aplicadas de modo que em um dos pares ($U + V \cos \omega t$) é positiva e, no outro, negativa. Os íons entram pelo centro do analisador de massas, sendo atraído com força proporcional a sua carga e à intensidade do campo elétrico no quadrupolo. Inicialmente, adquire movimento acelerado para

o cilindro que encontra-se com potencial negativo, ao mudar a RF para o semiciclo positivo o íon se afasta e assim, avança seguindo trajetória oscilante. A intensidade destas ddp provoca variações complexas na trajetória dos íons de diferente m/z , definindo sua movimentação em trajetórias estáveis entre os cilindros ou em trajetórias instáveis afastando-os.

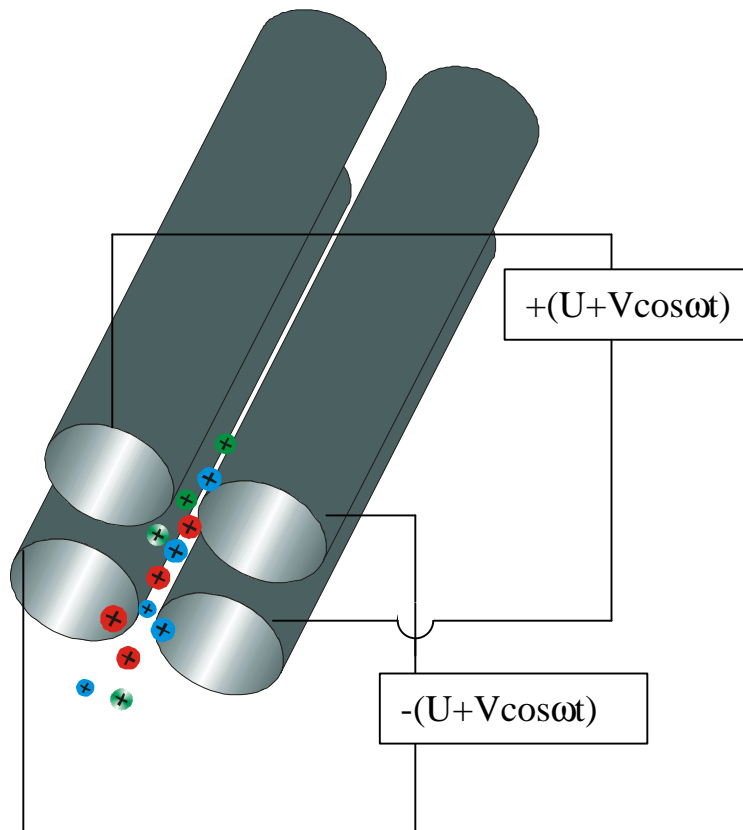


Figura 5.3 Esquema do quadrupólo. U e V correspondem ao potencial fornecido pelas correntes contínua e alternada, respectivamente.

A figura 5.4 ilustra a região definida pelas condições de ddp que levam a trajetórias estáveis de um íon de massa M. Para uma dada combinação de V e U, a trajetória definida entre cilindros opostos

$+(U+V\cos\omega t)$, leva a maiores oscilações nos íons mais leves. Desse modo, os íons mais leves são perdidos e correspondem a esquerda da região mostrada na Figura 5.4. De maneira análoga, os íons mais pesados adquirem trajetórias instáveis devido à ação entre os cilindros com $-(U+V\cos\omega t)$, correspondente à região direita da Figura 5.4. A sobreposição desses dois efeitos permite que somente os íons com a mesma m/z atinjam o detector, região definida como das trajetórias estáveis na Figura 5.4. A variação sistemática de U e V permite que os íons com diferentes m/z sejam separados seqüencialmente no analisador de massas e conduzidos para o detector. Duas constantes (a e q) são definidas em função das voltagens aplicadas e são utilizadas para definir o diagrama de estabilidade mostrado na Figura 5.4. Mostra também, a transmissão dos íons através do quadrupolo para uma determinada razão U/V , definida como linha de varredura. Quanto maior a inclinação da linha de varredura, melhor a separação dos íons com m/z próximas, entretanto, diminui-se a quantidade de íons conduzidos através do quadrupolo, afetando a sensibilidade da resposta. Essa relação torna os analisadores de massa tipo quadrupólo adequados somente para separação de íons com m/z diferentes de pelo menos 1 unidade de massa atômica (u.m.a) (Jarvis et al.,1992). O formato dos picos é arredondado como mostra-se na Figura 5.5 . A sensibilidade dessa técnica é aproximadamente 10^4 cps (contagens/s) por $\mu\text{g/L}$ de cada elemento, quando aplica-se a voltagem máxima ao detector, considerando uma contagem de fundo menor que 50 cps para a maioria dos elementos.

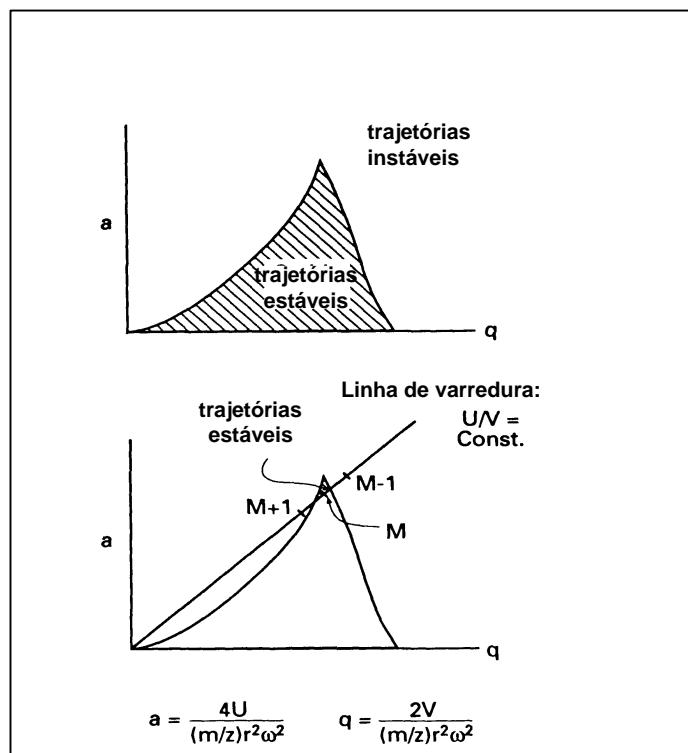


Figura 5.4. Diagrama de estabilidade para a transmissão de íons pelo quadrupolo. V e U representam as amplitudes das ddp alternada (RF) e contínua, respectivamente. ω é a frequência da RF.

Pela variação dessas voltagens, é possível fazer de forma seqüencial a varredura rápida ($t < 20$ ms), desde a massa 6 até a 238, abrangendo isótopos do Li até o U, com discriminação de 1 unidade de massa atômica. O ajuste detas voltagens permite que os sinais entre dois isótopos diferentes em 1 u.m.a. sejam separados. Pela variação dessas voltagens, é possível fazer de forma seqüencial a varredura rápida ($t < 20$ ms), desde a massa 6 até a 238, abrangendo isótopos do Li até o U, com discriminação de 1 unidade de massa atômica. O ajuste detas voltagens permite que os sinais entre dois isótopos diferentes em 1 u.m.a. sejam separados

Para calibrar o quadrupólo de forma que selecione os íons em toda a faixa de massas utiliza-se uma solução contendo Be, Mg, Co, In, Ce, Pb e U. O sistema ajusta os potenciais no quadrupolo até que os sinais correspondentes as m/z dos isótopos selecionados coincidam na escala de massas.

O formato dos picos é arredondado como mostra-se na Figura 5.5 . A sensibilidade dessa técnica é aproximadamente 10^4 cps (contagens/s) por $\mu\text{g/L}$ de cada elemento, quando aplica-se a voltagem máxima ao detector, considerando uma contagem de fundo menor que 50 cps para a maioria dos elementos.

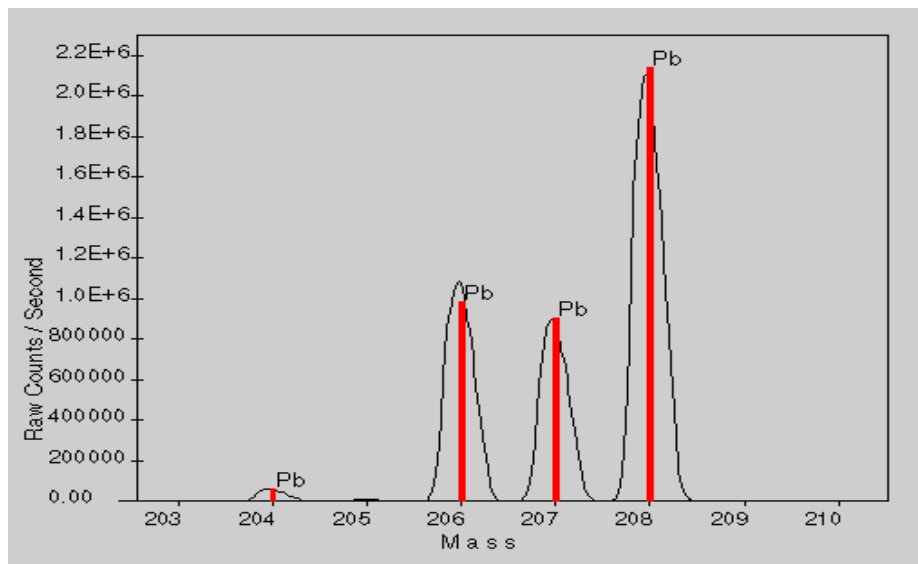


Figura 5.5 Espectro dos isótopos de Pb obtido com uma solução de $100 \mu\text{g/l}$. As barras verticais representam as abundâncias naturais.

O detector é sensível ao impacto dos íons contra a sua superfície, o que produz uma descarga de elétrons em cascata, do tipo elétron-

multiplicador. Este dispositivo quando utilizado na forma de contador de pulsos apresenta ganho alternativo de 10^8 elétrons por íon [20].

5.3.3 Desempenho dos analisadores na separação dos íons

O desempenho para a separação das massas é dado pela separação de picos no tempo ou no espaço e pela sensibilidade. Considerando que a resolução é o recíproco da mínima massa que pode ser separada, têm-se alguns critérios para defini-la.

A resolução entre dois picos de altura equivalente pode ser definida como o sinal medido no vale entre eles, no qual a sobreposição corresponda a no máximo 10% de sua altura. Esta definição é geralmente usada para picos obtidos utilizando espectrômetros magnéticos de alta resolução.

Outra definição de resolução considera somente um sinal. A resolução de um pico de massa M calcula-se pela divisão de M (u.m.a.) pela largura ΔM (u.m.a.) do pico medida a 5% da altura.

A sensibilidade corresponde ao valor da corrente iônica, que atinge o detector por unidade de tempo para uma concentração de solução introduzida no plasma (cps/ppb).

5.3.3.1 Formas de aquisição de dados

Os espectrômetros podem ser ajustados para efetuar mudança das condições para seleção das m/z de forma contínua fazendo varredura ou alternando as m/z de pico em pico (peak-hopping).

A aquisição dos dados se faz de forma seqüencial, por meio de leituras efetuadas de forma crescente na razão m/q . Com várias leituras rápidas através do espectro de massas, tanto usando o modo de varredura contínua de m/q ou máximos de picos de m/q específicos. Na varredura, o analisador varre todas as massas de uma região selecionada de forma contínua e muito rápida ($t < 20$ ms). As leituras feitas nos máximos dos picos, também são sequenciais, mas feitas de forma discreta sendo que, a cada instante, somente íons de uma mesma razão m/q selecionada têm trajetória estável através do quadrupólo, indo diretamente para o detector.

Na aquisição de dados usando varredura em uma região de massas, pode-se coletar e armazenar um grande número de dados, tipicamente 4096 referentes ao espectro de massas entre 4 e 240 m/q (relação massa/carga). A velocidade de aquisição de dados é controlada pela velocidade de varredura do espectrômetro de massas e pela razão entre o armazenamento/transferência dos dados para o computador. Velocidades mais baixas são ocasionadas pelo tempo gasto no armazenamento dos dados, assim sendo, para aumentar a velocidade de aquisição, seleciona-se para a varredura apenas as faixas do espectro de massas que contém os isótopos de interesse na análise. Assim, obtém-se a aquisição de um número maior de dados relativo a cada isótopo, aproximadamente 15 a 20 pontos por pico (canais/u.m.a.),

fazendo com que o formato do pico seja bem definido, tornando possível, a integração da área sob os picos. No entanto, o tempo de leitura em cada canal/u.m.a. é sempre constante, de modo que, a varredura do espectro também é feita em intervalos de tempos constantes. Desta maneira, o tempo total de aquisição é dado pelas repetidas leituras de todo espectro de massas ou de intervalos selecionados, como mostrado na Figura 5.5.

O tempo total de aquisição é dividido entre o número de ciclos de leituras (sweeps), geralmente 100 ou 200, e a média destas leituras são informadas como resultado.

$$t_{\text{aquis}} = (M_f - M_i) \times \left(\frac{n^0 \text{ canais}}{u.m.a} \right) \times (N_{\text{rep}}) \times \left(\frac{t_{\text{leitura}}}{u.m.a.} \right) \quad [5.1]$$

na qual, $t_{\text{aquis.}}$ = tempo total de aquisição e t_{leit} = tempo de leitura/canal

M_i e M_f = massa inicial e final do intervalo.

N_{rep} = número de repetições

A vantagem deste modo de aquisição de dados reside na análise do espectro de massas sem limitações do número de isótopos determinados. Deste modo, torna-se fácil a obtenção de mais informações para verificar a resolução do espectro, identificar os isótopos menores adjacentes aos maiores e identificar as interferências isotópicas.

No modo de aquisição dos dados por varredura do espectro, a integração dos picos pode ser feita considerando largura fixa (*Constant mass width*) ou integrado em ambos os lados do pico (*Valley integration*)

até alcançar um valor predeterminado, geralmente, estabelecido em 10% da altura máxima do pico.

A integração considerando largura fixa independente da altura, largura ou resolução do pico. Por exemplo, em um pico com faixa de integração de 0,70 m/z, a integração é feita usando 0,35 m/z de cada lado da u.m.a. selecionada. Devido ao formato gaussiano do pico, uma grande porção da sua área está contida em 0,70 m/z, excluindo apenas os vales entre as curvas. Desta maneira, ocorre a exclusão da parte mais ruidosa do pico e a sobreposição de um pico em outro é menos crítica, gerando assim, melhores resultados. Entretanto, a reprodutibilidade das integrações está diretamente ligada a estabilidade da calibração das massas.

Na integração relativa dos lados do pico, utiliza-se uma rotina para encontrar e situar a altura máxima do pico, tornando a calibração das massas menos crítica. No entanto, existem inúmeras ocasiões onde 10% do valor não é encontrado. Por exemplo, quando existe sobreposição dos picos, neste caso a resolução deve ser checada e ajustada. Picos muito pequenos, como aqueles obtidos em soluções de branco, normalmente, alcançam alturas com poucas contagens acima do ruído de fundo do espectro. Nestas condições, usualmente utiliza-se o valor obtido na integração de 1 m/z.

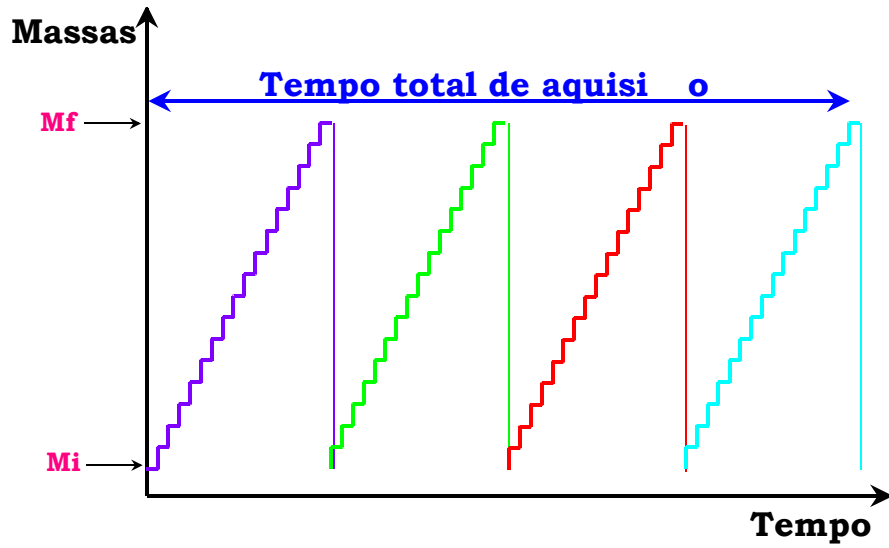


Figura 5.5 Esquema do tempo total de aquisição por varredura do espectro de massas, entre as massas inicial M_i e final M_f .

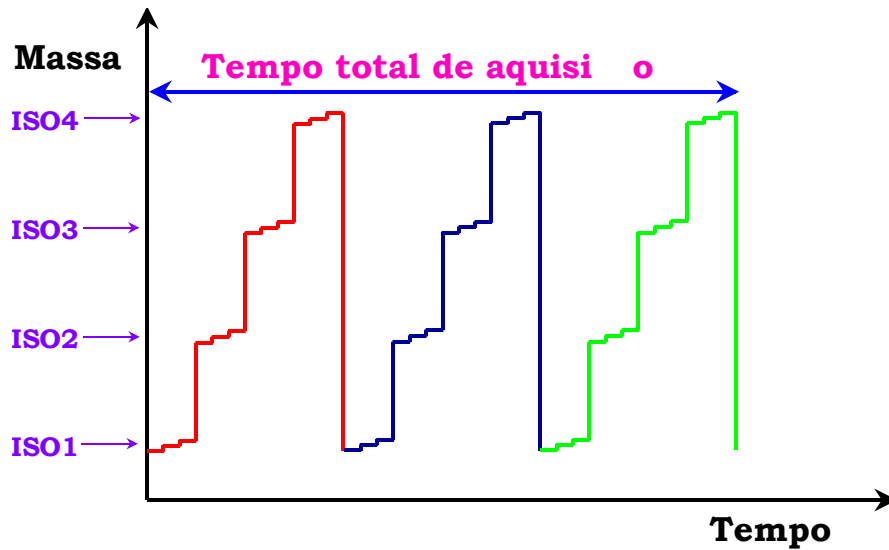


Figura 5.6 Representação do tempo total de aquisição, utilizando medições de pico em pico.

A aquisição dos dados pode ser efetuada de pico em pico, programando os isótopos a serem medidos. Neste modo, o espectrômetro de massa é utilizado para adquirir os dados em número fixo de posições para cada isótopo de interesse. Geralmente, utiliza-se a aquisição com três pontos por pico, uma no centro e uma medida de cada lado. Este modo tem como vantagem, a possibilidade de variar o tempo de residência para leitura em cada isótopo, ajustando-o conforme a sua abundância isotópica. Sendo assim, para aquisição de isótopos menos abundante o tempo de leitura (t_{leit}) é maior, aumentando suas contagens estatísticas e melhorando sua resposta. Desta maneira, o tempo total da análise é utilizado apenas na aquisição de dados dos isótopos de interesse.

$$t_{aquis.} = \left(\sum_{j=1}^i (t_{leit})_j \frac{1}{n_i} + t_e \right) \times N_{rep} \times P \times n_i \quad [5.2]$$

na qual, $t_{aquis.}$ = tempo total de aquisição e t_{leit} = tempo de residência

$$\frac{\sum_{j=1}^i (t_{leit})_j}{n_i} = \text{média dos diferentes tempos de leitura}$$

t_e = tempo de acomodação do quadrupólo

n_i = número de isótopos, P = número de pontos por pico

N_{rep} = número de repetições

Este modo de aquisição é mais indicado para monitorar alguns isótopos em sinais transientes por exemplo, os produzidos com ETV e FIA. Contudo é recomendado para no máximo 20 isótopos.

5.3.3.2 Tipo de Detectores

O detector *Channeltron* tem forma de trompete, formando uma estrutura contínua de dinodos recoberta internamente com material emissor de elétrons. Um íon atingindo sua superfície arranca elétrons secundários que produzem efeito de avalanche ao ser multiplicados. Tempo morto 50-70 ns. Os detectores tipo *channeltron* são muito empregado nos ICP-MS (Jarvis et al., 1992). O princípio de operação deste detector é a multiplicação de elétrons, causada pelo choque dos íons com uma superfície semicondutora cônica, na qual uma ddp é aplicada. Em uma ddp de 3KV, cada íon produz um pulso de 10^8 elétrons.

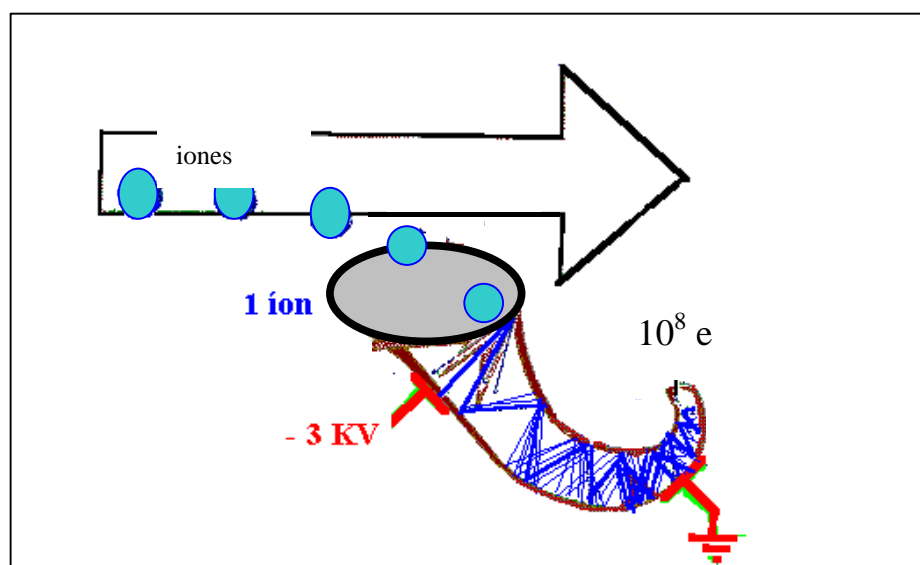


Figura 5.7 Esquema do detector tipo Channeltron.

Depois de passar por um pré-amplificador e um discriminador digital, os pulsos vão para um circuito de contagem, o qual conta

aqueles com amplitudes acima de um certo nível (modo de detecção PC).

O detector *multiplicador de elétrons* tem estrutura parecida com um fotomultiplicador tem placa que ejeta elétrons secundários quando atingido pelos íons e uma série de diínodos para multiplicá-los e produzir efeito cascata.

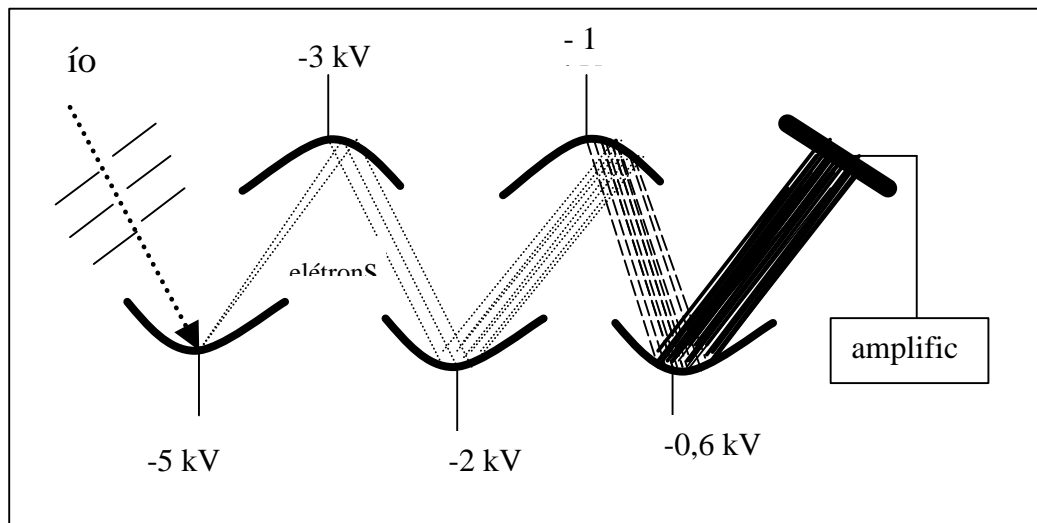


Figura 5.8 Esquema de operação de um multiplicador de elétrons.

O detector *de Faraday* tem um copo metálico que se coloca no feixe de íons e é ligado a um medidor de corrente. Apresenta menos sensibilidade que os outros detectores e pode ser usado somente no modo analógico.

Detectores construído com *Microcanaís* constituído um arranjo de capilares de vidro (10-25 μm de d.i.) recobertos internamente com material que emite elétrons. Os capilares são ligados a alta voltagem e quando um íon atinge as paredes se forma uma avalanche de elétrons secundários. Os efeitos de cascata cria um ganho de 10^3 a 10^4

produzindo um pulso de corrente na saída. Efeitos que contribuem com o fundo: ftons e material neutro da interface. Fundo < 2 íons/s.

5.3.4 O espectrômetro de massas de alta resolução HR-ICP-MS

Em geral, o acoplamento da fonte de plasma com um espectrômetro com dupla deflexão magnética e elétrica permite efetuar análises isotópicas com alta resolução. A amostragem dos íons do plasma é feita com cones de amostragem e extração de forma similar ao descrito no Capítulo 4. Os íons produzidos pelo plasma apresentam velocidade média constante mais em uma ampla faixa de energia.

No analisador de massas com deflexão magnética (Figura 5.9) consegue-se alta transmissão dos íons. Os íons vindos do plasma são acelerados para entrada no espectrômetro com um potencial eletrostático V adquirindo energia translacional dependente da carga z :

$$E = zV \quad [5.3]$$

Esta energia é convertida em energia cinética :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad [5.4]$$

igualando ambas 5.3 e 5.4 temos:

$$zV = \frac{1}{2}mv^2 \quad [5.5]$$

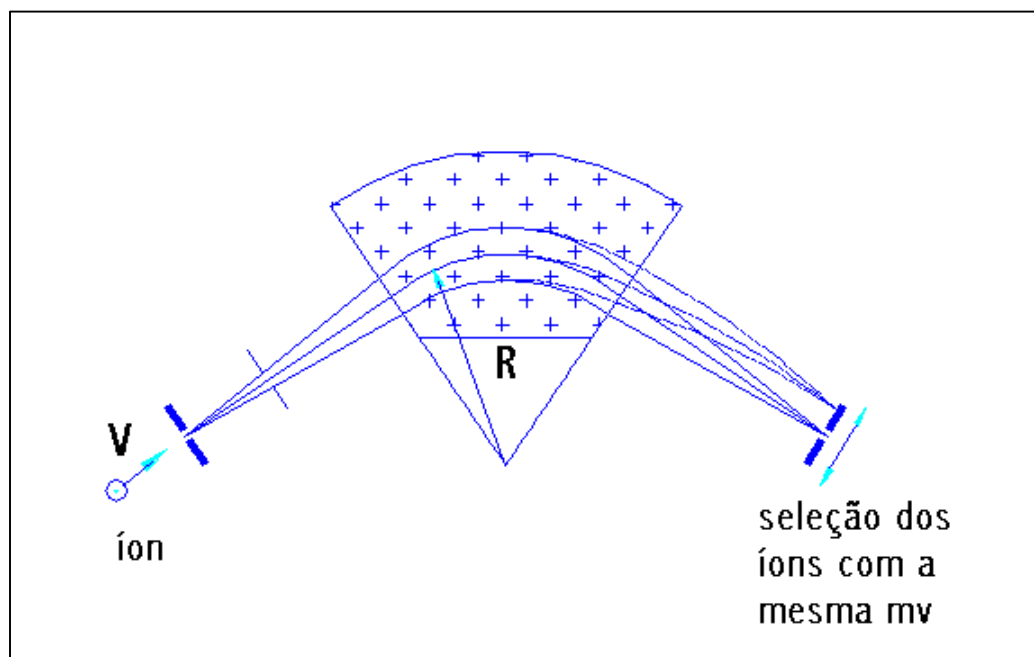


Figura 5.9. Analisador de setor magnético. As cruzes representam o campo magnético B entrando no plano, v velocidade do íon e R raio do desvio da trajetória.

No espectrômetro encontram um campo magnético B perpendicular à velocidade dos íons, isto provoca um desvio na trajetória. Um íon simples de massa m experimenta uma força F perpendicular a B e a v dada pela equação:

$$F = Bzv \quad F = Bzv \quad [5.6]$$

Esta força provoca uma deflexão de trajetória circular com raio R e a força centrífuga :

$$F = \frac{mv^2}{R} \quad [5.7]$$

Igualando as força centrífuga e a do campo magnético:

equações temos :

$$\boxed{Bzv = \frac{mv^2}{R}} \quad \text{ou} \quad \boxed{\frac{mv}{z} = BR \quad \frac{mv}{z} = BR} \quad [5.8]$$

considerando, $zV = \frac{1}{2} mv^2$

$$\boxed{\frac{m}{z} = \frac{B^2 R^2}{2V}} \quad [5.9]$$

Este analisador não seleciona pela razão m/z os íons uma vez que com a mesma m/z não necessariamente tem a mesma energia. Íons com diferente massa mais com a quantidade de movimento (mv) igual seguem a mesma trajetória como mostra a equação 5.8. Para focalizar íons de diferente mv/z numa janela de saída fixa deverá ser mudada a intensidade do campo magnético.

Analisador eletrostático.

Os íons na saída de um analisador magnético não são monoenergéticos, o que seria desejável para conseguir ajuste do potencial de resolução. Para conseguir focalizar a energia que sai do espectrômetro de deflexão magnética usa-se um analisador eletrostático ou analisador de energias. Este consiste em dois pratos curvos com diferença de potencial de 0,5 a 1 kV como mostra o esquema da Figura 5.10. Para pratos de raio médio r e distância entre eles d operando a

voltagem E um íon de m/z com velocidade v será focalizado na janela de saída se :

$$\frac{mv^2}{z} = \frac{Er}{d} \quad [5.10]$$

usando diferentes voltagens o feixe de íons de energia selecionados ($E_1 - E_2$) por uma janela de entrada, seguem trajetória dada por $r = 2v/E$ e passam pela janela de saída.

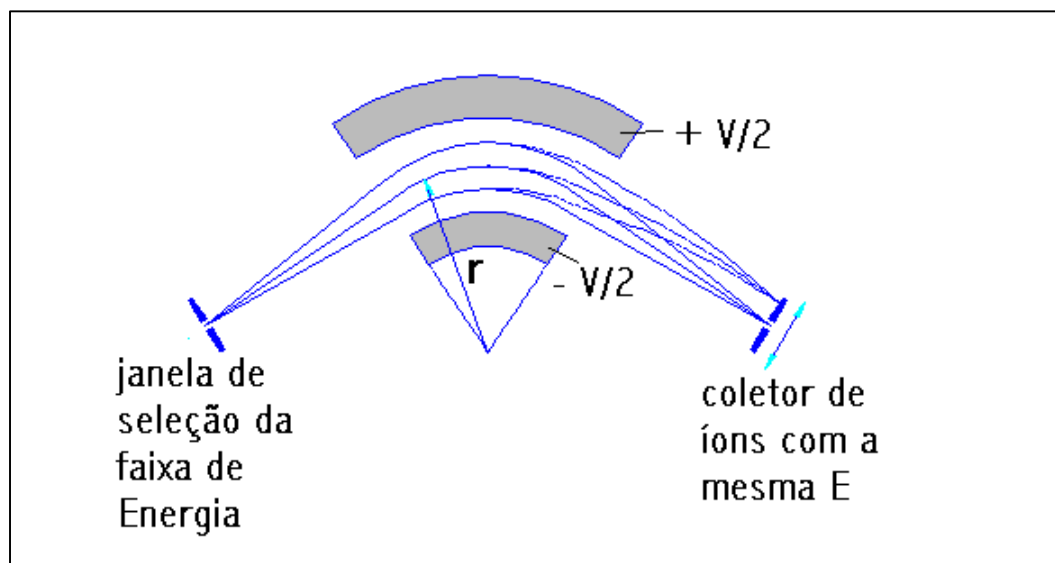


Figura 5.10 Analisador de setor eletrostático. O setor externo carregado positivamente e o interno negativamente. O raio r define a trajetória dos íons com a mesma energia que chegam ao coletor.

Analizador duplo magnético/eletrostático

Alguns espectrômetros de alta resolução acoplados à fonte de plasma são montados com geometria do tipo Nier-Johnson reversa. Caracteriza-se pela focalização dupla, primeiro em um defletor magnético seguido de um defletor eletrostático. Entre ambos analisadores é colocada a janela que seleciona a faixa de energia ($E_1 - E_2$), a largura desta janela é inversamente proporcional à resolução.

A resolução do sistema duplo é dada pela equação 5.11.

$$R = \frac{D_m}{w_c + Gw_s + \Delta_{abs}} \quad [5.11]$$

onde : R é a resolução

w_s largura da janela de seleção de energias

w_c largura da janela de saída ou coletor

G é o fator de magnificação do instrumento, tipicamente 1

Δ_{abs} corresponde à soma das aberrações do instrumento.

O formato dos picos pode ser mudado dependendo da largura das janelas. Para baixa resolução ($R= 300$) se obtém pico achatado no topo se a largura da janela de seleção de energias é menor do que a do coletor. Isto significa que para uma pequena faixa de massas a intensidade do feixe no coletor independe da posição deste. Nesta situação obtem-se máxima transmissão dos íons para o detector conseguindo-se sensibilidade de 4×10^8 íons/s por ppm e fundo de 0,2 cps. Aumentando a resolução para 3000 a transmissão de íons cai em

fator de 10 a 15 e os picos tem formato triangular. A resolução requerida para a separação dos sinais interferentes de alguns componentes estão na Tabela 5.3.

A configuração de baixa resolução do HR-ICP-MS com picos achatados é usada para efetuar medidas de razão isotópicas de pico em pico.

Tabela 5.3 Resolução requerida para separar sinais de íons interferentes.

Isótopo de interesse	íon interferente	Resolução
$^{28}\text{Si}^+$	$^{14}\text{N}_2^+$	960
$^{32}\text{S}^+$	$^{16}\text{O}_2^+$	1800
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{+16}\text{O}^+$	2500
$^{80}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}_2^+$	9700
$^{159}\text{Tb}^+$	$^{143}\text{Nd}^{+16}\text{O}^+$	7800
$^{165}\text{Ho}^+$	$^{149}\text{Sm}^{+16}\text{O}^+$	8900
$^{58}\text{Ni}^+$	$^{58}\text{Fe}^+$	28000
$^{148}\text{Nd}^+$	$^{148}\text{Sm}^+$	77000
$^{87}\text{Rb}^+$	$^{87}\text{Sr}^+$	300000

5.4 Celas de Colisão e Reação

5.4.1 Introdução

Celas de colisão foram aplicadas em espectrometria de massas para estudar a fragmentação de moléculas por processos de dissociação em espectrômetros com arranjos MS/MS. Celas para promover a dissociação induzida por colisões foram descritas para reduzir interferências em espectrometria de massas com lâmpada

incandescente (glow-discharge-MS). Assim, interferências como a do ArO^+ eram significativamente reduzidas se a energia do íon era suficientemente grande para destruir a ligação molecular. Douglas demonstrou que a dissociação induzida por colisão não funciona em ICP-MS porque a seção transversal do íon do analito e do interferente são da mesma ordem de magnitude então ocorrem perdas consideráveis de ambas espécies. Entretanto, o autor propõe o uso de uma cela com triplo quadrupolo para efetuar reações íon moléculas e reduzir interferências. Posteriormente, apresenta a introdução de um gás auxiliar que serve como foco das colisões dos íons. Rowan e Houk em 1989 conseguiram a redução de íons poliatômicos interferentes em ICP-MS por colisões de baixa energia em fase gasosa introduzindo um gás de reação em um arranjo de 2 quadrupolos usados em sistemas MS/MS. Entretanto, as aplicações práticas apresentaram problemas de perdas de íons devido a baixa condução e espalhamento. Estes problemas foram resolvidos usando um confinador de íons (ion trap) acoplado a um quadrupolo como filtro de massas ou diretamente acoplado ao ICP-MS. Os autores reduziram interferências de Ar^+ , ArO^+ , ArCl^+ , ArC^+ , ArN^+ e ArAr^+ por reação com resíduos de H_2 e H_2O no trap. Somente em 1996, foi proposta a introdução de gases na cela para estudar reações na fase gasosa com finalidade de reduzir interferências de íons poliatômicos.

A introdução de um gás tampão que promove colisões induz perda de energia cinética dos íons injetados na cela o que melhora a transmissão deles pelo multipolo. Além disso, a perda de energia dos íons aumenta o tempo de interação com o gás de reação aumentando a eficiência das reações na fase gasosa.

Desde 1999, Celas de Reação (DRC Dynamic Reaction Cell) tem sido incorporados nos equipamentos de ICP-MS para diminuir efeitos interferentes, principalmente dos íons produzidos pelo Ar. As celas contém um multipolo em compartimento fechado com uma

entrada de gás e coloca-se como interface entre um conjunto de lentes iônicas e o analisador de massas no ICP-MS. A vazão do gás introduzido na DRC deve ser controlada com precisão. Nestas celas promove-se a reação em fase gasosa entre íons, moléculas polares e não-polares. As celas são formadas por multipolos. Os multipolos, conectados à fonte de RF radiofrequência e DC, são formados por diferente número de pares de polos, assim quadrupolo e hexapolos são constituídos por dois e três pares, respectivamente. O arranjo das rodas dos multipolos define a forma de distribuição do potencial elétrico entre elas. Para um maior número de pares de rodas apresenta um potencial mais amplo perto dos eixos e um maior gradiente de campo elétrico perto das rodas. Estes multipolos são os preferidos para estudar reações íon-moléculas, principalmente para monitorar em uma ampla faixa de massas os íons produzidos pela reação.

5.4.2 Diagramas de Estabilidade

A estabilidade de um íon em um multipolo depende da capacidade de confinamento entre os polos e transmissão longitudinal através deste. A estabilidade é afetada pela amplitude e frequência da rf aplicada, massa do íon, tamanho do multipolo e a voltagem de corrente dc entre os polos, se for o caso. As regiões de estabilidade e instabilidade são definidas pelas parâmetros de Mathieu **a** e **q**

$$a = 2n(n-1) \frac{eV_{dc}}{mW^2 r_0^2}$$

$$q_0 = n(n-1) \frac{eV_{rf}}{m\omega^2 r_0^2}$$

onde n é a ordem do multipolo, e é a carga eletrônica V_{dc} e V_{rf} são as ddp de corrente DC e RF aplicadas entre os pares de polos, m é a massa do íon, ω é a frequência da RFe r_0 é o radio do arranjo do multipolo.

Devido a sua simetria, o arranjo quadrupolar apresenta margens da região estável bem definidas como mostra a Figura 5.4. Esta região é independente da posição inicial do íon. No caso de multipolos de ordem maior apresentam regiões mais amplas de estabilidade parcial, com margens difusas. Nesses, a estabilidade depende da posição inicial do íon no campo. Na Figura 5.4, o quadrupolo pode ser operado somente com RF ao longo do eixo $a=0$. Os íons tendo valor $q < 0,908$ tem trajetórias estáveis e os que com massa menor com $q > 0,908$ são instáveis e rapidamente desviados do quadrupolo. Desta forma o quadrupolo operado somente com RF é um filtro para massas maiores tendo um limiar bem definido para massas menores. A adição de uma voltagem dc entre os polos move o ponto do diagrama para valores $a > 0$ estabelecendo limiares de estabilidade para massas baixas (valores altos de q) e para massas altas (valores baixos de q). As condições de operação no ponto de ápice ($q=0,706$ e $a=0,24$) proporcionam um feixe estreito de íons e corresponde ao ponto de operação para o filtro de massa quadrupolar, para massas altas e baixas.

O quadrupolo pode ser operado como um reator íon-molecular quando colocado em compartimento fechado, sob pressão de um gás. Usando pressão de 10 a 20 mbares, o feixe de íons é termalizado pelas colisões, resultando em uma distribuição da energia

dos íons próxima às térmicas, os quais são focalizados para o eixo do quadrupolo. A contribuição da energia do campo de rf para energia cinética dos íons e, conseqüentemente na energia de reação, aumenta com a amplitude da RF, o que corresponde à diminuição da frequência de RF e diminuição no número de colisões por ciclo de RF.

Nestes multipolos usa-se um gas tampão para as colisões com os íons que entram na cela, os quais perdem energia cinética melhorando a transmissão dos mesmos através da cela. Além disso, a baixa energia permite maior tempo de interação com o gas de reação aumentando a eficiência das reações na fase gasosa.

5.4.3 Reações íon molécula em fase gasosa

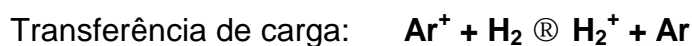
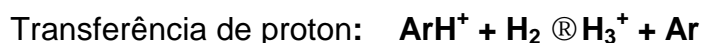
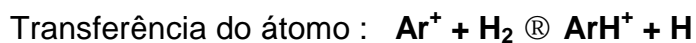
Os íons podem interagir com o momento dipolar de uma molécula polar ou induzir um dipolo numa apolar. As interações íon-dipolo são efetivas em distâncias inter-atômicas pelo que as taxas de colisões entre íons e moléculas é alta. As interações íon-dipolo são comumente suficientemente fortes para exceder a barreira de potencial da energia de ativação para reações exotérmicas e assim as reações termodinamicamente possíveis são geralmente rápidas. A probabilidade de reações depende da exotermicidade ou seja para reações de transferência de elétrons depende da diferença no potencial de ionização dos produtos e reatantes neutros. Por exemplo a reação $\text{Ar}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{Ar}$ é rápida, tendo constante de $1,7 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esta reação ocorre porque o potencial de ionização do NH_3 (10,2 eV) é menor que do Ar (15,775 eV). Por outra parte, o potencial de ionização do Ca (6,111 eV) é menor que o da NH_3 , então a reação endotérmica $\text{Ca}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ca} + \text{NH}_3^+$ não é observada porque sua constante é menor que $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A diferença entre as constantes de reação faz com que o sinal do Ar^+ na m/z 40 seja

suprimido em 9 ordens de magnitude (por exemplo de 10^{10} para 10 cps) enquanto o do Ca^+ permanece inalterado.

Os gases para reação propostos tem sido o H_2 , Xe , N_2 , O_2 , NH_3 e CH_4 .

5.4.3.1 Reações com H_2

A química de reação do H_2 permite estabelecer os principais processos que ocorrem na cela de reação:

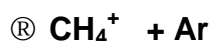
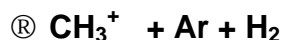


5.4.3.2 Reações em fase gasosa com NH_3

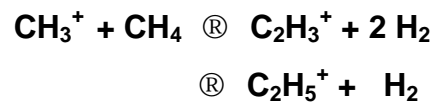


5.4.3.3 Reações de Ar^+ com CH_4

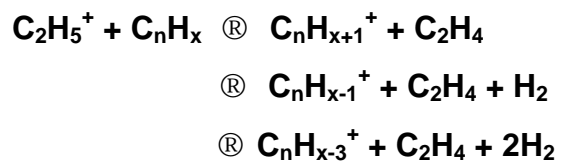
Quando se emprega CH_4 promove-se uma sucessão de reações, as quais podem formar novas espécies interferentes em sequência.



1. Subsequentemente



C_2H_3^+ e C_2H_5^+ são bons doadores de protons e se na cela há um hidrocarboneto neutro podem ocorrer reações do tipo:



REFERENCIAS

1. GRAY, A.L. A plasma source for mass analysis. **Proceedings Society of Analytical Chemistry**, v.VII, p.182-183, 1974.
2. HOUK, R.S.; FASSEL, V.A.; FLESCHE, G.D.; SVEC, H.J. ; GRAY, A.L.; TAYLOR, C.E. Inductively Coupled Argon Plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements, **Analytical Chemistry**, v.52, p. 2283-2289, 1980.
3. GRAY, A.L.. Mass spectrometry with an inductively coupled plasma as an ion source: the influence on ultra-trace analysis of background and matrix response. **Spectrochimica Acta**, v.41B, p.151-167, 1986.
4. JARVIS, K.E.; GRAY, A.L.; HOUK, R.S. **Handbook of inductively coupled mass spectrometry**, Blackie, Glasgow, 1992, 380 p.
5. DOUGLAS, D.J.; TANNER, S.T. Fundamental Considerations in ICPMS, Chapter 8,p.615-679 In: A. Montaser, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH, 1998.
6. DOUGLAS, D.J., Method and Apparatus for sampling a plasma into a vacuum chamber, U.S. PATENT 4.501, 1985.
7. DOUGLAS, D.J.; FRENCH, J.B. Gas dynamics of the Inductively coupled Plasma Mass interface, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** , v.3, p. 743-747,1988.

REFERÊNCIAS

1. TURNER, P.J.; MILLS, D.J.; SCHRÖEDER, E.; LAPITAJIS, G.; JUNG, G.; IACONE, L.A.; HAYDAR, D.A.; MONTASER, A. Instrumentation for low and high resolution ICP-MS. EM: MONTASER, A. Inductively coupled plasma mass spectrometry, Cap. 6, 1998, p. 421-501.
2. JARVIS, K.E.; GRAY, A.L.; HOUK, R.S. **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Cap.2 Instrumentation for ICP-MS, Blackie, Glasgow, 1992, p.10-57.
3. HOUK, R.S. Mass spectrometry of inductively coupled plasma. **Analytical Chemistry**, v. 58, 1986, p.97A-105A.
4. HIEFTJE, G.M.; VICKERS, G.H. Developments in plasma source mass spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, v. 216, 1989, p.1-24.
5. MOENS, L.; VANHAECKE, F.; RIONDATO, J. ; DAMS, R. Some figures of merit of a new double focussing inductively coupled plasma spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 10, 1995, p569-574.
6. MYERS, D.P.; LI, G.; MAHONEY, P.P.; HIEFTJE, G.M. An inductively coupled plasma – time of flight mass spectrometer (ICP-TOFMS) for elemental analysis: Part II. Optimization and Characteristics. **Journal of the American Society of Mass Spectrometry**, v.6, 1995, p.400-410.

CAPÍTULO 6. INTERFERÊNCIAS EM ICP-MS .

Amauri A. Menegário e Maria Fernanda Giné, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

6.1 Efeitos não espectrais

Em ICP-MS, ocorrem variações dos sinais por efeitos não-espectrais devido a fatores que afetam o processo de transporte da amostra, a eficiência de produção de íons no plasma ou que alteram a extração e condução dos íons para o analisador de massas [1].

Na quantificação de elementos utilizando-se calibração externa, os efeitos provocados pela matriz da amostra levam a resultados erráticos. Alguns destes, devem-se aos sais dissolvidos nas amostras que causam alterações na taxa de introdução e no transporte das soluções. Além disso, a introdução de amostras no plasma com altos teores salinos, geralmente maiores que, 2000 µg/mL, via nebulização pneumática, provoca depósitos que obstruem progressivamente o orifício do cone. Esta obstrução afeta consideravelmente a amostragem dos íons, mesmo que cones de amostragem com orifícios maiores do que 1mm sejam empregados.

Em soluções de amostras biológicas digeridas com ácido nítrico, observam-se acentuados efeitos de matriz causados pelo alto teor de sólidos dissolvidos, provenientes da decomposição incompleta da matéria orgânica. Inclusive o emprego de HNO₃ e H₂O₂ para oxidação

de compostos orgânicos, pode ser insuficiente para reduzir os sólidos totais em solução, sendo necessário empregar uma mistura digestora contendo HNO_3 , H_2O_2 , e HClO_4 [2].

Existem ainda outros efeitos, os quais, afetam a eficiência na condução dos íons de massas diferentes. Na interface do plasma com o quadrupolo ocorrem perdas durante a condução de íons leves devido a presença de altas concentrações de íons pesados. As perdas de íons leves do feixe retirado do jato supersônico, pode ser atribuída ao efeito da distribuição da carga na região localizada entre o cone extrator e as lentes iônicas (efeito carga-espaco). Nessa região, a presença de íons de massas altas alteram a trajetória de íons de massas baixas devido ao efeito coulombiano e à ddp aplicada na lente de extração. Esse efeito é acentuado quando aplicam-se potenciais muito altos na lente de extração. Um segundo efeito, chamado de afunilamento, explica a retirada de íons leves do feixe, considerando a região situada entre o plasma e os cones como sendo uma câmara de fracionamento isotópico. Os íons leves tendem a ser desviados para as bordas do jato supersônico, independentemente do efeito coulombiano de interação entre cargas iguais, ficando o canal central enriquecido em isótopos mais pesados. Apesar do efeito de afunilamento ser considerado como uma das causas de alteração do feixe iônico, existe um consenso na literatura que o efeito preponderante na supressão de íons leves do feixe é devido ao efeito de carga-espaco [1-3].

Por outro lado, atribui-se ao analisador de massas quadrupolar maior eficiência na transmissão de íons mais leves, provocando um

efeito inverso àqueles causados pelos efeitos de afunilamento e carga-espço. Entretanto, estes últimos são considerados como os principais responsáveis pela discriminação de massas no ICP-MS. Estes efeitos podem ser minimizados, de forma a obter discriminações de massas instrumentais menores que 1%, para elementos com m/z maiores que 120, entre 1 a 5% para elementos com m/z entre 20 a 120 e maiores que 10% para elementos com m/z menores que 10 [3].

6.2 Interferências espectrais

Em equipamentos com analisador de massas quadrupolar as sobreposições dos sinais espectrais ocorrem quando as razões m/z dos íons diferem em menos de 1 u.m.a.. As alterações causadas por sobreposições espectrais, são as interferências mais abrangentes e difíceis de contornar em ICP-MS [1]

As interferências espectrais podem ser divididas em duas categorias, dependendo de sua origem. Na primeira categoria, incluem-se as interferências causadas por sobreposições de sinais de isótopos de diferentes elementos com a mesma m/z nominal (isobáricas) e, na outra, incluem-se as interferências causadas por íons com carga dupla ou íons contendo mais de um átomo. Um exemplo de interferência isobárica é a sobreposição espectral dos núclídeos de ^{112}Cd (24,1%), ^{114}Cd (28,7%), ^{116}Cd (7,5%) com ^{112}Sn (1,0%), ^{114}Sn (0,7%), ^{116}Sn (14,5%), respectivamente (Fig. 6.1). No caso da m/z 112, se os dois elementos estiverem presentes na amostra nas mesmas concentrações

4,1 % do sinal derivará do ^{112}Sn , o restante (95,9%), do ^{112}Cd . Os íons interferentes contendo mais de um átomo podem ser classificados como íons óxidos ou poliatômicos, sendo que o primeiro termo, geralmente, é dado aos íons que contem um ou mais átomo de oxigênio ligado a um elemento refratário. O termo íon poliatômico é mais genérico, e refere-se aos íons que contem dois ou mais átomos provenientes do plasma (Ar), da atmosfera circundante (O, N, C), do solvente (O, H, C, N, Cl, S) ou da amostra (Na, Cl, Ca, etc.) [4]. O espectro de massas correspondente a análise de água ultrapura apresenta alguns destes íons interferentes, como mostrado na Tabela 6.1.

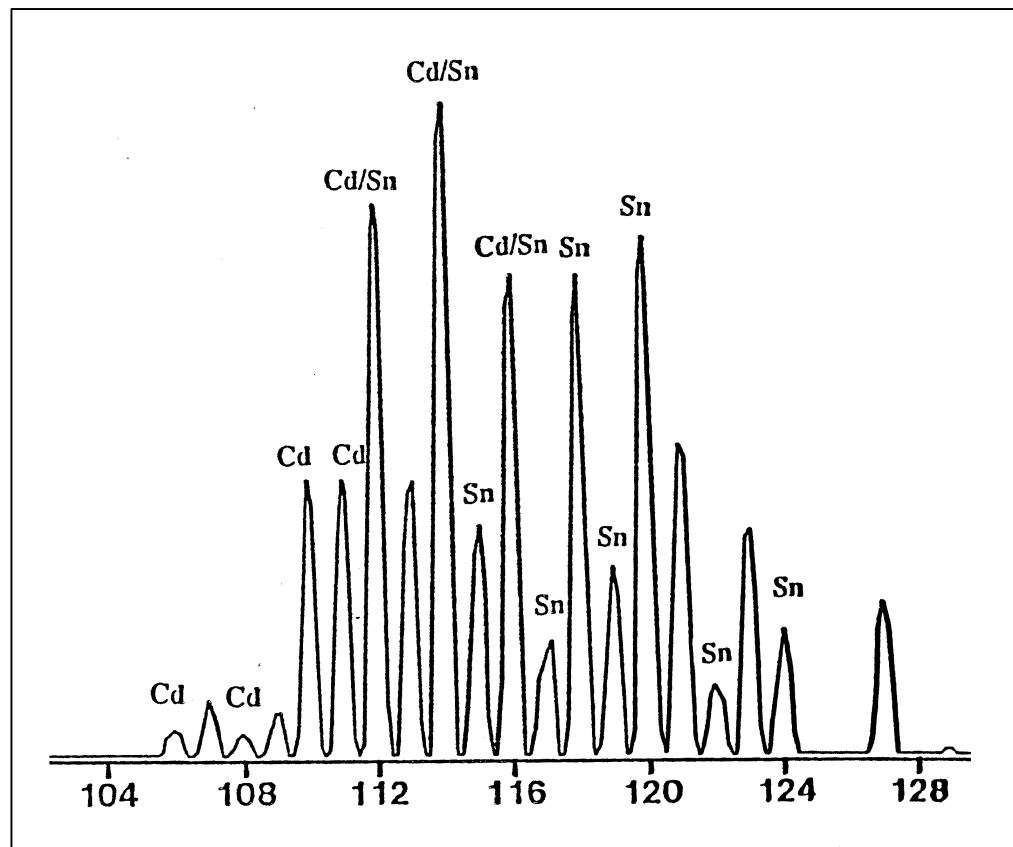


Figura 6.1. Espectro de massas para uma solução contendo Cd e Sn.

Acredita-se que íons poliatômicos com maiores força de ligação, tais como, N_2^+ e O_2^+ são formados no plasma, enquanto os derivados de Ar, tais como ArO^+ e ArN^+ , são, preponderantemente, formados por reações de condensação com Ar na região de expansão. Por serem formados por combinações de elementos com massa ≤ 40 , os íons poliatômicos, geralmente, são encontrados no espectro de massas abaixo de 84 u.m.a.

Os íons com carga dupla formam-se no plasma devido ao baixo potencial da segunda ionização de alguns elementos (tabela 2.1). A formação dos íons óxidos pode ocorrer no plasma ou na vizinhança da superfície do cone de amostragem. Sua formação é favorecida pela introdução de alta taxa da amostra solvatada, devido ao resfriamento provocado no canal central do plasma.

Tabela 6.1. Íons poliatômicos no espectro da água.

<i>m/z</i>	Possível Interferente	Abundância, %
28	$^{14}N^{14}N$	99,6
	$^{12}C^{16}O$	98,9
32	$^{16}O^{16}O$	99,8
	$^{14}N^{18}O$	0,2
	$^{15}N^{16}OH$	0,4
54	$^{40}Ar^{14}N$	99,1
	$^{38}Ar^{16}O$	0,2
	$^{38}Ar^{15}NH$	0,1
56	$^{40}Ar^{16}O$	99,8
	$^{40}Ar^{15}NH$	0,4
57	$^{40}Ar^{17}O$	0,1
	$^{40}Ar^{16}OH$	99,6
	$^{38}Ar^{18}OH$	0,2
76	$^{40}Ar^{36}Ar$	0,4
	$^{38}Ar^{38}Ar$	0,1

A extensão da formação dos íons óxidos e poliatômicos e,

conseqüentemente, o seu efeito interferente, depende da natureza do ácido contido na solução a ser analisada, da composição da amostra, da geometria de extração, dos parâmetros de operação do plasma e do sistema de nebulização [5].

Tabela 6.2 Espécies interferentes na região de m/z de 50 a 82 produzidas pelos ácidos nítrico, clorídrico e sulfúrico (1%,v/v). A = abundâncias

Isótopos interferidos				HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl
m/z	A	A	A	Espécies*	Espécies	Espécies
50	Ti (5,3)	Cr (4,4)	V (0,2)	³⁶ Ar ¹⁴ N	³⁴ S ¹⁶ O	
51	V (99,8)			³³ S ¹⁶ O		³⁷ Cl ¹⁴ N, ³⁵ Cl ¹⁶ O
52	Cr (83,8)			⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁶ Ar ¹⁶ O	³⁶ S ¹⁶ O	³⁵ Cl ¹⁶ OH
53	Cr (9,5)					³⁷ Cl ¹⁶ O
54	Fe (5,8)	Cr (2,4)		⁴⁰ Ar ¹⁴ N		
55	Mn (100)			⁴⁰ Ar ¹⁴ NH		
56	Fe (91,7)			⁴⁰ Ar ¹⁶ O		
57	Fe (2,2)			⁴⁰ Ar ¹⁶ OH		
64	Zn (48,9)	Ni (1,1 6)			³² S ¹⁶ O ₂	
65	Cu (30,9)				³² S ¹⁶ O ₂ H	
66	Zn (27,8)				³⁴ S ¹⁶ O ₂	
67	Zn (4,1)					³⁵ Cl ¹⁶ O ₂
68	Zn (18,6)			⁴⁰ Ar ¹⁴ N ₂	³⁶ S ¹⁶ O ₂	
70	Ge (20,5)	Zn (0,6)		⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹⁶ O		
72	Ge (27,4)			³⁶ Ar ₂	⁴⁰ Ar ³² S	
73	Ge (7,8)					³⁶ Ar ³⁷ Cl
74	Ge (36,6)	Se (0,9)		³⁶ Ar ³⁸ Ar	⁴⁰ Ar ³⁴ S	
75	As (100)					⁴⁰ Ar ³⁵ Cl
76	Ge (7,8)	Se (9,0)		³⁶ Ar ⁴⁰ Ar	⁴⁰ Ar ³⁶ S	
77	Se (7,6)			³⁶ Ar ⁴⁰ ArH		⁴⁰ Ar ³⁷ Cl
78	Se (23,5)	Kr (0,4)		³⁸ Ar ⁴⁰ Ar		
79	Br (50,5)			³⁸ Ar ⁴⁰ ArH		
80	Se (49,8)	Kr (2,3)		⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar	³² S ¹⁶ O ₃	
81	Br (49,5)			⁴⁰ Ar ⁴⁰ ArH	³² S ¹⁶ O ₃ H	
82	Kr (11,6)	Se (9,2)		⁴⁰ Ar ⁴⁰ ArH ₂	³⁴ S ¹⁶ O ₃	

– * Principal íon poliatômico interferente - Fonte: Tan e Horlick [6].

Uma indicação das espécies produzidas pela nebulização de soluções de ácido nítrico, clorídrico e sulfúrico, que são interferentes dos sinais na região de m/z 50 a 82, é apresentada na tabela 6.2.

Tabela 6.3. Interferências no espectro de fundo de 1% v/v ácido nítrico, sulfúrico e clorídrico quantificadas em concentrações equivalentes a 1µg/L de Co

Isótopos		HNO ₃		H ₂ SO ₄		HCl	
m/z		Espécie	C _{eq}	Espécie	C _{eq}	Espécie	C _{eq}
50	Ti Cr			³⁴ S ¹⁶ O	46		1
51	V			³³ S ¹⁶ O	2	³⁷ Cl ¹⁴ N, ³⁵ Cl ¹⁶ O	230
52	Cr			³⁶ S ¹⁶ O	1	³⁵ Cl ¹⁶ OH	7
53	Cr					³⁷ Cl ¹⁶ O	75
54	Fe	⁴⁰ Ar ¹⁴ N	12	⁴⁰ Ar ¹⁴ N	9	⁴⁰ Ar ¹⁴ N	17
55	Mn	⁴⁰ Ar ¹⁴ N	1	⁴⁰ Ar ¹⁴ NH	1	³⁷ Cl ¹⁶ OH ⁴⁰ Ar ¹⁴ NH	1
56	Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O	82	⁴⁰ Ar ¹⁶ O	53	⁴⁰ Ar ¹⁶ O	84
57	Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O	2	⁴⁰ Ar ¹⁶ OH	1	³⁷ Cl ¹⁸ OH ⁴⁰ Ar ¹⁶ OH	2
64	Zn			³² S ¹⁶ O ₂	108		
65	Cu			³² S ¹⁶ O ₂ H	10		
66	Zn			³⁴ S ¹⁶ O ₂	6		
67	Zn					³⁵ Cl ¹⁶ O	1
68	Zn						
70	Ge						
72	Ge						
73	Ge						
74	Ge						
75	As					⁴⁰ Ar ³⁵ Cl	43
76	Ge						
77	Se					⁴⁰ Ar ³⁷ Cl	15

Fonte: Jarvis et al. [2]

Os sinais de fundo dos ácidos clorídrico e sulfúrico, provavelmente devido às espécies ³⁷Cl¹⁶O⁺, ³²S¹⁶O₂⁺, ³²S¹⁶O₂H⁺, ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺ e ⁴⁰Ar³⁷Cl⁺, degradam o limite de detecção de ⁶⁴Zn, ⁶⁵Cu e ⁷⁵As e ⁷⁷Se. Além disso, as interferências das espécies provenientes do gás do plasma, dos

gases atmosféricos ou do solvente da amostra ($^{40}\text{Ar}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$) afetam os sinais de fundo para ^{80}Se , ^{54}Cr e ^{56}Fe .

As magnitudes das interferências da Tabela 6.2 foram quantificadas em concentrações equivalentes a 1 $\mu\text{g/L}$ de Co [2] e são apresentadas na Tabela 6.3.

6.3. Superação de interferências

Em determinações elementares, os erros causados pelos efeitos de matriz, geralmente, são corrigidos através das técnicas de calibração, tais como padronização interna, adição padrão e a diluição isotópica. No caso da padronização interna, a correção só é possível se o padrão e o analito sofrerem os mesmos efeitos. Em outras palavras, os efeitos de supressão ou aumento de ionização só são superados se o padrão interno possui potencial de ionização semelhante ao do analito, enquanto a discriminação de massas induzida pela matriz só é corrigida usando um padrão interno com massa semelhante à do analito. O Be, por exemplo, tem sido considerado um ótimo padrão interno para a determinação elementar de B, pois apresenta massa e potencial de ionização próximos aos do B [7].

A diluição isotópica é a técnica ideal para superação dos efeitos de matriz, uma vez que esta técnica é baseada na adição de uma quantidade conhecida de um dos isótopos do analito, ou seja, o padrão adicionado tem as mesmas características do analito. A técnica da diluição isotópica será discutida com detalhes no capítulo 7.

O meio mais simples para evitar interferências espectrais consiste na escolha de um isótopo não interferido. A interferência de Cd em Sn (Fig. 6.1) é evitada selecionando-se os isótopos ^{115}Sn , ^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn , ^{121}Sn , ^{122}Sn , ^{123}Sn ou ^{124}Sn para a determinação do elemento. Na determinação de B, dependendo da resolução utilizada, pode ocorrer sobreposição espectral entre os picos adjacentes ^{12}C e ^{11}B , devido ao alto sinal do ^{12}C . Esta interferência também é evitada selecionando-se o outro isótopo do B (^{10}B). Contudo, nem todos os elementos possuem mais de um isótopo ou isótopos livres de sobreposição espectral. O As é monoisotópico e interferido por $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, o Fe possui quatro isótopos, porém, os quatro são passíveis de interferências espectrais isobáricas ou de íons poliatômicos (tabela 6.2).

As interferências espectrais podem ser corrigidas subtraindo-se a do sinal total a contribuição do interferente. O valor dessa contribuição é obtido medindo-se o sinal do elemento interferente em uma m/z livre de sobreposição espectral e considerando-se abundâncias isotópicas. A interferência de Sn em Cd na m/z 112, pode ser corrigida baseando-se na no sinal da m/z 120, utilizando a equação:

$$\boxed{{}^{112}\text{I}_\text{C} = {}^{112}\text{I} - {}^{120}\text{I} \times f} \quad [6.1]$$

Sendo, f a relação de abundância dos isótopos de ^{112}Sn (0,97%) e ^{120}Sn (32,59%) = 0,003.

${}^{112}\text{I}_\text{C}$ e ${}^{112}\text{I}$ são as intensidades dos sinais na m/z 112 corrigida e medida, respectivamente. ${}^{120}\text{I}$ é a intensidade do sinal na m/z 120.

Em termos genéricos, essa correção é pouco efetiva na análise de amostras reais, pelos seguintes motivos: a identificação do interferente depende da amostra analisada e nem sempre isso é possível; As vezes, o erro introduzido pela correção é maior, devido à existência de outras sobreposições espectrais.

A formação de espécies poliatômicas interferentes pode ser evitada mediante a escolha de procedimentos de decomposição de amostras que empregam apenas ácido nítrico, visto que nenhum outro elemento, além daqueles presentes na atmosfera, são introduzidos no plasma. Mesmo assim, na digestão com HNO_3 e $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ para determinações multi-elementares em material vegetal (folhas de plantas e farinhas de milho e trigo), podem ocorrer interferências espectrais. Tem sido relatado [8] que as interferências mais severas em digeridos nítricos são as derivadas de íons poliatômicos contendo carbono, como por exemplo $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ em ^{52}Cr , $^{35}\text{Cl}_2^{12}\text{C}^+$ em ^{82}Se e em menor grau a interferência adjacente de $^{12}\text{C}^+$ em ^{11}B . A inclusão de H_2O_2 na digestão das amostras é importante para minimizar as interferências de $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ em ^{52}Cr e $^{35}\text{Cl}_2\text{C}^+$ em ^{82}Se . Dependendo do teor de Cl nas amostras, também podem ser encontradas interferências de $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ em ^{53}Cr , $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ em ^{51}V , $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ em ^{75}As e $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ em ^{77}Se . As interferências na determinação de Zn, devido às sobreposições das espécies derivadas de S ($^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$ ou $^{34}\text{S}_2^+$) ou Cl ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$ e $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$) com os isótopos ^{64}Zn , ^{67}Zn e ^{68}Zn , podem ser evitadas selecionando-se o isótopo ^{66}Zn . Outras interferências em potenciais, derivadas de elementos que se encontram em altas concentrações em materiais

vegetais (Ca, K, P) são negligenciáveis., porém, não é efetiva para melhorar os efeitos de matriz .

Um fator importante que afeta a formação de íons óxidos, poliatômicos e íons duplamente carregados é a quantidade de água introduzida no plasma, pelo sistema de nebulização. Quanto maior a quantidade de água, maior a população dos íons O^+ , O_2^+ e H^+ no plasma, os quais, podem combinar-se com outros átomos produzindo espécies poliatômicas. A população de íons no plasma depende também da vazão do gás de nebulização e da potência incidente, uma vez que esses fatores podem alterar a transferência de energia para a amostra que passa pelo canal central. Assim, tem sido proposto o ajuste dos parâmetros de operação do sistema ICP-MS para redução das interferências espectrais [5,9].

O recurso mais simples para dessolvatar o aerossol consiste na diminuição da temperatura da câmara de nebulização de 30 para 0 °C, o que reduz a quantidade de água introduzida no plasma, de 0,392 para 0,075 mL/s. Com isso, a razão íons óxidos/íons simples ($MO^+:M^+$) de Ce, Th e U é reduzida pela metade e a razão Ba^{++}/Ba^+ de 1,5 para 0,5 %. Os sinais dos íons ArO^+ e Ar_2^+ são reduzidos em 5 e 12 vezes, respectivamente [9]. A dessolvatação também pode ser feita pelo aquecimento do aerossol até 50°C seguido de um resfriamento à -5°C em um tubo em forma de **U**, colocado logo após a câmara de nebulização, o que permite reduções de 2 a 8 vezes para os sinais dos íons $^{38}Ar^1H^+$, $^{40}Ar^{12}C^+$, $^{40}Ar^{16}O^+$ e $^{40}Ar^{16}O^1H^+$ [10].

Na Fig. 2, são mostrados os sinais das massas correspondentes à análise de água. Os espectros obtidos com e sem dessolvatação são apresentados na forma de altura de pico para melhor visualização. A dessolvatação foi realizada através de um sistema de dessolvatação comercial (Mistral), com um aquecimento de 110⁰C seguido de resfriamento de -2 ⁰C. Observam-se que as maiores variações ocorrem nos sinais das massas 54, 56, 57 e 76.

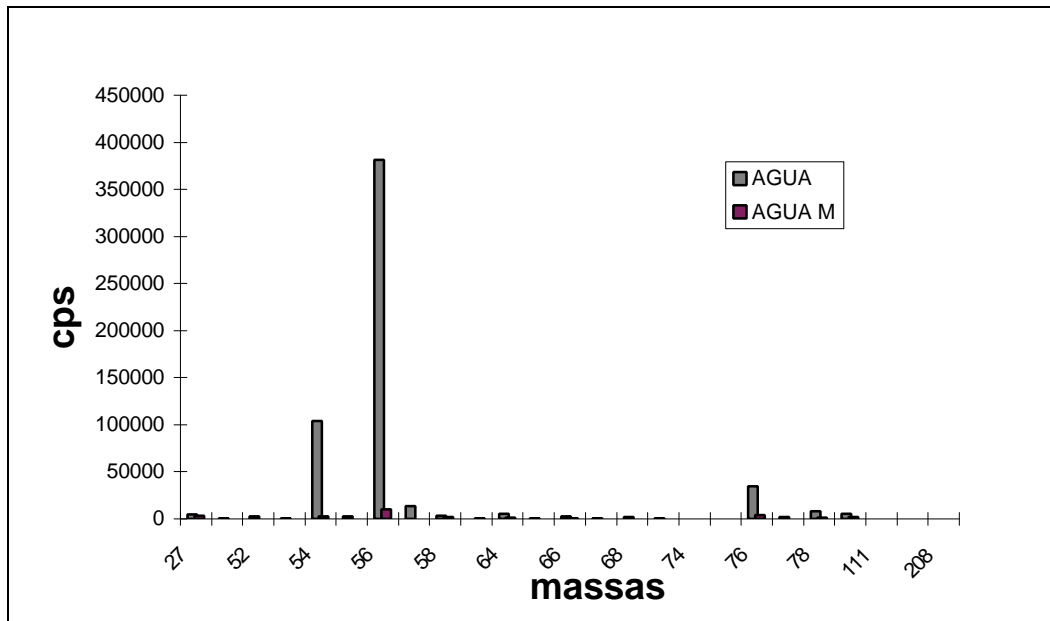


Figura 6.2. Espectro de massas da análise de água. Sinais obtidos por ICP-MS com (AGUA M) e sem (AGUA) dessolvatação da amostra.

Um dos principais problemas encontrados nos sistemas de dessolvatação com aquecimento seguido de resfriamento é o longo tempo de limpeza, pois, o processo requer que o aerossol percorra um percurso extenso até o plasma. Além disso, o processo é limitado para amostras contendo baixos teores de salinos.

Alguns sistemas de dessolvatação empregam membranas para reduzir o teor de água em aerossóis obtidos com a nebulização térmica, pneumática ou ultra-sônica . Na maioria dos sistemas propostos (Fig. 3.7), a eliminação do solvente (cerca de 99%) ocorre por difusão na membrana, após o aquecimento e/ou resfriamento do aerossol. Tao e Miazaki [11] propuseram um sistema com uma membrana de fibras de poliamida (0,4mm di x 10 cm) aquecida com um fluxo de argônio (80⁰C) para dessolvatação do aerossol gerado pela nebulização pneumática. Os autores relataram uma redução nos sinais dos íons ArO⁺ e ClO⁺ de até duas ordens de magnitude. O tempo de limpeza e a sensibilidade foram considerados semelhantes à nebulização convencional.

Gray e Williams (1987) [5] estudaram a dependência da vazão do gás de nebulização e da potência na formação de íons poliatômicos. Os autores relataram que os maiores níveis de ArO⁺ e ClO⁺ foram encontrados quando utilizou-se uma vazão do gás de nebulização abaixo de 0,75 e acima de 0,85 L/min, em três níveis de potência, 1100, 1300 e 1500 W. Para o dímero Ar₂⁺, os menores níveis foram obtidos para vazões superiores a 0,75 L/min. A razão MO⁺/M⁺ para Ce, Th e Ho, aumentou com a vazão gás de nebulização. No entanto com uma vazão de 0,85 L/min, a razão MO/M não ultrapassou 4%, mesmo para os elementos mais refratários. A razão M⁺⁺/M⁺, para elementos com baixos potenciais da segunda ionização (Ce e Ba), também aumentou com o aumento da vazão do gás de nebulização, sendo cerca de 5% para Ce e 2,5% para Ba, com uma vazão de 0,85 L/min.

Apesar de produzir reduções significativas na produção de íons

poliatômicos, só a otimização dos parâmetros de nebulização e operação do plasma é insuficiente para eliminar as interferências causadas por ClO^+ e ClO_2^+ na análise de alimentos e amostras biológicas. Nestas análises, as interferências devido aos íons ClO^+ e ClO_2^+ podem ser superadas com a adição de 8% de N_2 no gás auxiliar [12], enquanto que a adição de etanol na amostra (4%, v/v) pode ser utilizada para remoção de interferências em As e Se devido ao íon ArCl^+ [13]. Contudo, o emprego de gases ou solventes para remoção de interferências deve ser visto com cuidado, principalmente, quando tem-se como objetivo determinações multi-elementares. A adição de N_2 aumenta o limite de detecção para os isótopos passíveis de sobreposições espectrais com íons poliatômicos derivados de N, tais como ^{55}Mn e ^{68}Zn . A adição de etanol aumenta o nível de $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, íon poliatômico com m/z coincidente com a do isótopo ^{52}Cr .

Uma proposta recente, para a redução de íons poliatômicos derivados do Ar, consiste na operação do plasma com potência extremamente baixa (cerca de 600W) e com vazão do gás do canal central alta (maior que 1,1 L/min). Nessas condições produz-se um plasma mais frio na zona de amostragem e com uma composição iônica drasticamente alterada. Os sinais dos íons $^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}_2^+$ e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, em torno de 10^6 - 10^{10} contagens/s em condições usuais de operação, são reduzidos para cerca de 10^3 - 10^4 contagens/s [14]. Isso é particularmente atrativo para determinações de Ca, Se e Fe, devido à sobreposição espectral destes íons com os isótopos ^{40}Ca , ^{82}Se e ^{56}Fe . Essa proposta só é aplicável a instrumentos com bobina de indução balanceada ou

equipados com uma blindagem elétrica aterrada (colocada entre a tocha e a bobina de indução), os quais reduzem a descarga secundária. As principais desvantagem dessa abordagem são a diminuição considerável da sensibilidade para elementos com energia de ionização superiores a 8eV e o aumento dos efeitos de matriz em relação as condições usuais de operação. O aumento destas interferências ocorre, possivelmente, devido à supressão de ionização do analito, resultante do aumento da contribuição da matriz na densidade eletrônica no plasma.

De todos os recursos propostos para remoção de interferências espectrais, a separação do analito dos elementos interferentes tem sido o mais efetivo, principalmente, se consideradas as interferências espectrais provenientes de elementos contidos na amostra.

Os métodos de separação, baseados na extração com solvente ou precipitação dos analitos, apesar de efetivos, têm sido pouco atrativos, em parte, porque a maioria deles tem sido realizados usando procedimentos manuais. Adicionalmente, as impurezas contidas nos agentes de precipitação ou nos solventes orgânicos, aumentam substancialmente o nível de contaminação do branco [1]

A separação de matriz proporcionada pelo processo de geração de hidretos é particularmente útil para evitar as interferências do $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ e $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ em ^{75}As e ^{77}Se , respectivamente. O aumento de sensibilidade obtido com esse processo de introdução de amostra também compensa a degradação do limite de detecção de Se, causado pelo alto sinal de fundo na m/z 76, devido aos íons poliatômicos $^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$. Como a

geração de hidretos, geralmente, é feita em meio clorídrico, a eficiência do processo para superação de interferências derivadas de Cl, depende exclusivamente da separação das fases líquida e gasosa. O arraste de Cl pode ser facilmente evitado colocando-se um *trap* de água entre o separador de fases líquido-gás e o plasma [15].

O emprego de resinas de troca iônica tem sido outra alternativa para as separações de V, Mn, Cu, Zn, Cd e Pb em digeridos nítricos de material biológico e vegetal. As espécies catiônicas podem ser retidas, por exemplo, em uma resina quelante catiônica separando-se assim, as espécies interferentes aniônicas (Cl^- e SO_4^{2-}) [16] A separação de As, Se e Cr de Cl^- pode ser realizada com uma coluna com alumina ativada (forma ácida), evitando-se assim as interferentes de ArCl e ClO [17]. Os procedimentos de separação, baseados na retenção dos analitos em resinas, além da superação das interferências espectrais podem proporcionar a pré-concentração e eliminar os efeitos da matriz. No entanto, estas abordagens, em sua maioria, são restritas à determinação de um número limitado de elementos, reduzindo assim, a capacidade de análise multi-elementar do ICP-MS. Adicionalmente, o procedimento de digestão empregado para a decomposição dos materiais, deve garantir que os analitos estejam quantitativamente presentes como espécies inorgânicas. Como exemplo disso, foi relatada a necessidade de uma etapa de fotólise para complementar a digestão de tecido animal com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ visando a decomposição de compostos orgânicos de arsênio [17].

Outra abordagem utilizada para a superação de interferências tem

sido a retenção de espécies aniônicas de S, Cl ou P. Essa estratégia foi empregada para determinação de V, Cr, Cu, Zn, As e Se em amostras de material biológico e de interesse ambiental [18] e também para determinações multi-elementares em amostras de água e digeridos vegetais [19-20]. As interferências espectrais derivadas de espécies de Cl e S foram eliminadas para todas as amostras analisadas. A principal vantagem dessa proposta foi que os analitos, tanto nas formas neutras como nas catiônicas, foram simultaneamente separadas de S e Cl.

6.4 Redução de interferências usando Cella de Reação

6.4.1 Parâmetros envolvidos na cela de reação

A eficiência das reações íon-molécula depende das velocidades de reação, da termodinâmica dos íons e moléculas envolvidos, da energia dos íons e número de colisões que tem na cela. Os parâmetros experimentais para utilização de uma cela de reação a serem considerados são o tipo de gás de reação, a vazão ou pressão deste, e os parâmetros do multipolo que controlam a energia dos íons e a região de estabilidade das trajetórias.

A escolha da reação química apropriada possibilitando a redução de interferências e prevenir da formação de íons que podem provocar outras interferências.

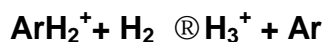
- gás de reação deve ter energia de ionização menor que as das espécies interferentes mas maior do que a do analito.
- considerando a cinética da reação, a reação deve ser mais rápida com os íons interferentes do que com o analito

- a vazão (pressão) do gas na cela deve ser ajustada para remoção eficiente das espécies interferentes sem perdas do analito.

6.4.2 Supressão de interferências com H₂

Redução de íons moleculares formados em meio de HCl tais como: ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺ com H₂.

As reações possíveis em fase gasosa contendo H₂ são:



A primeira reação ocorre mais rápido do que a redução de As⁺ permitindo a determinação de As em meio de HCl ou NaCl (água de mar) na m/z 75 sem interferência de ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺.

6.4.3 Supressão de interferências com NH₃ [21]

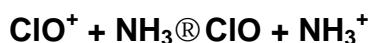
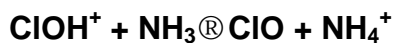
a) Redução de íons de moléculas poliatômicas com C tais como, ⁴⁰Ar¹²C⁺, ⁴⁰Ar¹³C⁺,

Usando NH₃ na cela de reação a reação termodinamicamente factível é: **ArC⁺ + NH₃ ⇌ NH₃⁺ + Ar + C**

A intensidade do BG cai abruptamente com o aumento da vazão de NH₃, demonstrando que os íons moleculares com C reagem com NH₃ mais rapidamente que o Cr reduzindo o fundo de ⁴⁰Ar¹²C⁺, ⁴⁰Ar¹³C em 3,5 e 2 ordens de magnitude. Isto permite a determinação de baixas concentrações de Cr nas m/z 52 e 53. O gás NH₃ foi mais eficiente do que H₂ para reduzir as interferências no Cr.

b) Redução de íons moleculares com Cl tais como: ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺, ³⁵Cl¹⁶OH⁺, ³⁷Cl¹⁸O⁺ com NH₃.

As reações de ClOH⁺ e ClO⁺ com NH₃ termodinamicamente possíveis são:



Aumentando a vazão de NH_3 e introduzindo uma solução de 1%v/v HCl com e sem Cr 1 $\mu\text{g/l}$ observou-se na m/z 52 o sinal da solução sem Cr diminuiu rapidamente enquanto que o sinal da solução com Cr teve pouca mudança. Estes resultados indicam que o íon ClOH^+ é reduzido pelo NH_3 sem afetar o íon Cr^+ . Entretanto, a velocidade de reação de NH_3 com ClO^+ é similar do que com Cr^+ provocando diminuição similar no sinal de m/z 53.

Conclue-se que a determinação de Cr em matriz contendo Cl pode ser efetuada na m/z 52 usando NH_3 como gas de reação.

A introdução de NH_3 na cela de reação permite a determinação de Mn em meio de HCl, uma vez que reduz drasticamente o íon $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$.

6.4.4 Supressão de interferências com CH_4

A reação de Ar^+ com CH_4 promove a formação de diferentes íons moleculares, entre eles C_2H_3^+ e C_2H_5^+ que são bons doadores de protons e podem formar espécies interferentes se reagirem, por exemplo, com acetona:



O íon $^{12}\text{C}_3\text{H}_7^{16}\text{O}^+$ (m/z 59) interfere a determinação de Co.

REFERÊNCIAS.

1. EVANS, E.H.; GIGLIO, J.J. Interferences in inductively coupled mass spectrometry. A review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.8, n.2, p.1-18,1993.
2. JARVIS, K.M.; GRAY, A.L ;HOUK, R.S. **Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry**. Glasgow: Blakie, 1992. 379p.
3. HEUMANN, K.G.; GALLUS, S.M; RÄDLINGER, G.; VOGL J. Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.13, n. 9, p.1001-1008, 1998.
4. HEUZEN, A.A.; NIBBERING N, M.M. Elements composition and origin of (polyatomic) ions in inductively coupled plasma mass spectrometry disclosed by means of isotope exchange experiments. **Spectrochimica Acta**, v.45B, n.8, p.1013-1021, 1993.
5. GRAY, A.L.; WILLIAMS, J.G. System optimisation and the effect on polyatomic, oxide and doubly charged ion response of a commercial inductively coupled plasma mass spectrometry instrument. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.2, n.9, p.599-606, 1987.
6. TAN, S.H.; HORLICK, G. Background spectral features in inductively coupled plasma/ mass spectrometry. **Applied Spectroscopy**, v.40, n.4, p.445-460, 1986.
7. EVANS E.; KRAHENBUHL, U. Improved boron determination in biological material by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, p.1249-1253, 1994.

8. WU, S.; FENG, X.; WITTMEIER, A. Microwave digestion of plant and grain reference materials in nitric acid or a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide for the determination of multi-elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.12, n.8, p.797-806, 1997.
9. HUTTON, R.C.; EATON, A.N. Role of aerosol water vapour loading in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.2, n.6, p.595-598, 1987.
10. JAKUBOWSKI, N.; FELDMANN, I.; STUEWER, D. Analytical improvement of pneumatic nebulization in ICP-MS by desolvation. **Spectrochimica Acta**, v.47B, n.1, p.107-117, 1992.
11. TAO H; MIYAZAKI; A decrease of solvent water loading in Inductively coupled plasma mass spectrometry by using a membrane separator. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.10, n.1, p.727-736, 1994.
12. LABORDA, F.; BAXTER, M.J.; CREWS, H.M.; DENNIS, J. Reduction of polyatomic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by selection of instrumental parameters and using an argon nitrogen plasma: effect on multi element analyses. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, n.6, p.727-736, 1994.

13. GOOSSENS, J.; VANHAECKE, F.; MOENS, L.; DAMS, R. Elimination of interferences in the determination of arsenic and selenium in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.280, p.137-143, 1993.
14. TANNER, S. D. Characterisation of ionisation and matrix suppression in inductively coupled "cold" plasma Spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, V. 10, n.11, p. 905-921, 1995.
15. ANDERSON, S. T. G.; ROBERT, R. V. D.; Farrer, H. N. Determination of total and leachable arsenic and selenium in soils by continuous hydride generation, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, V. 9, p.1107-1110 (1994).
16. EBDON, L.; FISHER, A.S.; WORSFOLD, P.J. Determination of arsenic, chromium, selenium and vanadium in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry using on-line elimination of interference and preconcentration by flow injection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, n.5, p.611-614, 1994.
17. EBDON, L.; FISHER, A.S.; WORSFOLD, P.J.; CREWS, H.; BAXTER, M. On line removal of interferences in the analysis of biological materials by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.8, n.8, p.691-695, 1993.

18. GOOSSENS, J.; DAMS R. Anion exchange for the elimination of spectral interferences caused by chlorine and sulfur in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.7, n.12, p.1167-1171, 1992.
19. MENEGÁRIO, A. A. GINÉ, M. F.; On-line removal of anions for plant analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.12, p.671-674, 1997.
20. MENEGÁRIO, A. A. GINÉ, M. F.; Determinações multielementares de metais, sulfato e cloreto em amostras de águas por espectrometria de massas com fonte de plasma. **Química Nova**, V. 21, p.414-417, 1998.
21. NEUBAUER, K.; VÖLLKOPF, U. The benefits of dynamic reaction cell to remove carbon and chloride based spectral interferences by ICP-MS, **Atomic Spectroscopy**, v.20, n.2, 1999, p.64-68.

CAPITULO 7. MEDIDAS DE RAZÕES ISOTÓPICAS EM ICP-MS.

Ana Paula Packer, Instituto de Química de São Carlos-USP.

Ana Cláudia D.S. Bellato e Maria Fernanda Giné, Centro de Energia Nuclear na Agricultura-USP.

A originalidade da técnica de espectrometria de massas com plasma (ICP-MS), baseia-se na capacidade de medir, individualmente as razões massa carga (m/z) dos isótopos [1], possibilitando a quantificação elementar e a aplicação do método da diluição isotópica. Uma vez que, a técnica de ICP-MS consegue determinar isótopos dos elementos desde o Li até o U, com resolução de 1 u.m.a.

O interesse em medir razões isotópicas visa a determinação das variações na composição isotópica em materiais submetidos a alguns processos e aplicações da diluição isotópica [2].

7.1 Medição de Razões Isotópicas

A medição das razões isotópicas por ICP-MS em amostras com abundância natural ou alterada vem sendo confirmada pela sua utilização em áreas tais como geologia [3] e climatologia [4], biologia [5-6], monitoramento ambiental [7], medicina [8-9] e nutrição [10].

Na Figura 7.1 são indicados os elementos multi-isotópicos cujas razões isotópicas podem ser determinadas por ICP-MS quadrupolar, com plasma formado em Ar.

Uma característica importante na espectrometria de massas é a resolução do instrumento, isto é, a habilidade de distinguir picos de massas adjacentes. A resolução deve ser definida com relação a largura do pico, onde a altura entre os picos não deve estar entre 5 e 10% da altura total do pico. No ajuste do quadrupólo, quando trata-se de melhorar a resolução ocorre redução na sensibilidade. Assim, a precisão das medidas de razão isotópicas em soluções em baixa concentração pode ser limitada pelo aumento da resolução tratando de evitar a sobreposição de um pico de massa adjacente. Para evitar este problema, o quadrupólo deve ser ajustado para distinguir entre dois picos adjacentes de igual intensidade e de preferência, perto da massa do isótopo de interesse.

Em medidas que utilizam o sistema de contagens de pulsos (modo PC pulse counting), a precisão de qualquer medida é determinada pela estatística de contagens [13]. A quantificação da incerteza das medidas efetuada a partir da estatística de contagens simples [14], que não envolve as perdas devido ao tempo morto, é dada pela equação:

$$v_R = \sqrt{\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_b}} \quad [7.1]$$

onde:

v_R coeficiente de variação das medidas da razão (R)

N é a média do número de cps dos isótopos a e b .

A degradação da precisão das medidas pode ser influenciada pelo ruído de fundo causado pelo sistema de introdução da amostra e pelo plasma. Porém, a equação acima comprova que o sinal de fundo do

espectro é um componente negligenciável com relação a determinação por razão isotópica, não influenciando na estatística de contagens [13].

Quando a taxa de contagens que atingem o detector é muito alta e seus sistema eletrônico de contagem não são suficientes para resolver os sucessivos pulsos que são enviados ao detector obtem-se resultado inferior ao real. Uma das consequências é a não linearidade do sinal de resposta do instrumento, isso ocorre geralmente acima de 1×10^6 contagens/s. Algumas correções do tempo morto (T) são feitas pelo software do instrumento durante o processamento dos dados. Quando as contagens reais são muito menores do que $1/T$ aplica-se a equação de correção do tempo morto, descrita por Hayes *et. al.* (1978) .

O problema do tempo morto é particularmente dificultado quando são utilizados dois isótopos de diferentes abundâncias. Mantendo-se contagens suficientes do isótopo de menor abundância pode resultar em correção do tempo morto no de maior abundância. Este problema pode ser particularmente sério quando se usa o modo de aquisição por varredura do espectro de massas, pois o tempo de integração nos dois isótopos é igual. Mesmo quando é usado o modo de aquisição de pico em pico para aumentar o tempo de integração do isótopo de menor abundância, devem ser tomadas precauções para evitar erro devido ao tempo morto no isótopo de maior abundância.

7.1.2 Razões Isotópicas de B

Em muitos materiais as razões isotópicas apresentam-se constantes, desta forma diz-se que tem abundância natural. Entretanto, na natureza ocorrem fracionamentos isotópicos dos elementos leves. Por exemplo, o efeito de discriminação de massas dos isótopos de B devido a diferença de massa entre eles ^{10}B e ^{11}B (^{11}B é 10% mais pesado que ^{10}B), e a alta reatividade geoquímica favorecem esse fracionamento que pode ocorrer por evaporação, difusão e adsorção [15,16]. Em virtude dos processos de fracionamento na natureza, a razão isotópica de B em diferentes materiais pode variar. Razões isotópicas de B foram reportadas entre 3,815 para meteoritos a 4,248 em amostras de bórax [17]. Esta variação também foi encontrada em plantas, com razões isotópicas entre 4,013 para farinha de trigo a 4,162 para repolho [16].

As medidas de razão isotópica de elementos leves podem ser influenciadas pelo efeito de discriminação de massas durante a análise no ICP-MS. A discriminação de massas instrumental, pode ocorrer nas interfaces (cones de amostragem e extração), nas lentes iônicas, no quadrupólo, e no detector. Segundo Gregoire (1989) esta discriminação é variável e dependente das condições operacionais usadas, principalmente a voltagem aplicada as lentes iônicas. Este autor, mediu a razão isotópica de ácido bórico certificado (SRM 951 - $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4,0436$), e obteve valores entre 3,2 a 4,7 em função da voltagem aplicada as lentes iônicas [18]. Correções para esta discriminação são

normalmente realizadas pela medida da razão isotópica de uma substância com composição isotópica conhecida ou certificada. Comparando a razão isotópica certificada e a medida experimentalmente, é possível calcular um fator de correção que posteriormente, é usado para corrigir as razões desconhecidas. No entanto, Gregoire (1989) recomenda calcular o fator de correção para cada experimento, devido às condições variarem drasticamente dia a dia, principalmente para elementos leves como o B. Recomenda também, que para se obter um fator de correção mais preciso, este pode ser calculado pela regressão linear dos resultados obtidos para uma série de soluções com diferentes composições isotópicas.

As razões isotópicas $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ obtidas foram corrigidas por um fator dado pela equação , calculado em função dos resultados obtidos para a solução de ácido bórico certificado SRM 951 com abundância natural de B.

$$\left(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}\right)_M = \left(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}\right)_C (1 + (A_1 - A_2)F) \quad [7.2]$$

onde: $(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_M$ = razão isotópica determinada

$(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_C$ = razão isotópica certificada (4,0436)

$(A_1 - A_2)$ = diferença de no número de massa

F = fator de correção

Outro efeito que pode provocar discriminação de massas no ICP-MS, resulta da presença de elementos concomitantes na solução. Como o B é um elemento leve que não é completamente ionizado no plasma,

com massa atômica 10,81 e grau de ionização aproximadamente 58% a 7500 K [19], é esperado que a discriminação de massas atribuídas aos elementos concomitantes na amostra sejam sérias. Este tipo de discriminação de massas não é facilmente corrigida, devido a este efeito ser variável e dependente da concentração do analito em solução, bem como a natureza e concentração do elemento concomitante. Este efeito pode causar maior supressão do sinal do ^{10}B do que do ^{11}B , acarretando um aumento na razão isotópica de B em função do aumento da concentração dos elementos concomitantes [18].

7.1.3 Razões Isotópicas de Zinco

O zinco possui cinco isótopos de ocorrência natural, porém no mais abundante ocorre a interferência isobárica do níquel (^{64}Ni) (Tabela 2). O zinco é um dos elementos essenciais na dieta humana e conseqüentemente o seu monitoramento tem recebido bastante atenção [11].

Tabela 7.1 Abundância natural dos isótopos de zinco e as suas interferências isobáricas.

Massa m/q	abundância (%)	interferência isobárica
64	48,9	Ni (0,95 %)
66	27,8	-----
67	4,1	-----
68	18,6	-----
70	0,62	Ge (20,7 %)

A utilização do ICP-MS para a determinação das razões dos isótopos estáveis de zinco foi primeiramente demonstrado [1] para análise de plasma sanguíneo e fezes.

Alguns autores relataram os aspectos requeridos para a otimização dos parâmetros instrumentais na determinação da razão isotópica do zinco [20] e de outros elementos [21] por ICP-MS. Os parâmetros estudados foram: (a) o tempo de leitura (“dwell time”) em cada pico; (b) tempo total de análise; (c) a concentração do zinco; (d) vazão do gás de nebulização; (e) potência incidente; (f) o efeito da concentração de sódio; e, (g) a escolha dos isótopos. As condições de operação derivadas deste estudo foram utilizadas para análise de amostras de fezes em meio clorídrico. Embora, geralmente, as condições de operação que originam sinais de maior sensibilidade, também, geram os menores desvios padrões relativos (RSD %), porém esta afirmação não é sempre verdadeira, em muitos casos a precisão foi limitada por pequenas flutuações do instrumento [22]. Assim sendo, conclue-se que a precisão das medidas da razão isotópica são controladas por dois fatores: (a) o número total de íons que chegam até o detector (usualmente determinado pelo tempo total de análise); e, (b) a variação no percentual de íons que chegam ao detector, isto é, tempo de leitura em cada pico (“dwell time”), velocidade de varredura e flutuações no gerador do ICP.

Em aplicações médicas, Tin e Janghorbani (1987), utilizaram as medidas de três dos cinco isótopos de zinco disponíveis. O ^{70}Zn enriquecido foi utilizado como traçador *in vitro*, o ^{67}Zn para executar a

análise por diluição isotópica (como um segundo material enriquecido adicionado) e o ^{68}Zn como isótopo de referência.

A importância das técnicas de preparo de amostras e a otimização dos parâmetros instrumentais foi demonstrada por Amarasiriwadena et al 1992, para medição da razão isotópica $^{70}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$, em amostras de sangue, células vermelhas, urina e fezes.

Tabela 7.2. Efeito do tempo de aquisição total e de residência em cada m/z sobre a precisão das razões isotópicas [20]

t_{total} (s)	Tempo de residência (dwell) (ms)					
	50		100		200	
	$^{67}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$	$^{70}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$	$^{67}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$	$^{70}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$	$^{67}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$	$^{70}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$
0,2	0,2147 (1,1)	0,0335 (1,2)	0,2144 (2,1)	0,0343 (2,3)	0,2148 (2,9)	0,0336 (3,5)
0,4	0,2152 (1,5)	0,0337 (1,4)	0,2114 (1,3)	0,0340 (1,6)	0,2157 (2,0)	0,0336 (2,9)
0,8	0,2147 (0,8)	0,0333 (1,1)	0,2123 (0,7)	0,0343 (1,3)	0,2153 (1,4)	0,0334 (1,8)
1,0	0,2151 (0,5)	0,0335 (1,3)	0,2130 (0,6)	0,0341 (1,0)	0,2163 (1,7)	0,0336 (1,3)
2,0	0,2147 (0,3)	0,0333 (0,7)	0,2132 (0,4)	0,0339 (0,3)	0,2161 (1,6)	0,0334 (1,3)
5,0			0,2140 (0,4)	0,0338 (0,4)	0,2154 (0,7)	0,0333 (0,6)

7.2 Método da Diluição Isotópica

O método da diluição isotópica consiste na adição de quantidades conhecidas de um composto enriquecido, em um dos isótopos do elemento, à amostra. Após o sistema atingir o equilíbrio, entre o material isotopicamente enriquecido adicionado e o da amostra, o espectro de

massas obtido é usado para medir a alteração na razão isotópica.[25]. Desta forma, a quantificação por diluição isotópica basea-se em diferença de massas, constituindo-se em medida absoluta e exata [26].

As medidas isotópicas individuais, na amostra antes e após adição do material enriquecidos permitem determinar a massa inicial. Na equação 7.3 a razão isotópica alterada pela diluição é definida em função das frações atômicas, ou abundâncias do elemento na amostra antes e após a adição de material enriquecido e as respectivas concentrações.

$$R = \frac{A_x C_x W_x + A_s C_s W_s}{B_x C_x W_x + B_s C_s W_s} \quad [7.3]$$

onde :

A_x e B_x são as frações atômicas dos isótopos A e B na amostra;

A_s e B_s são as frações atômicas dos isótopos A e B no material enriquecido adicionado;

C_x e C_s são as concentrações dos elementos nas amostra e no material enriquecido, respectivamente;

W_x e W_s são o peso da amostra e do material enriquecido, respectivamente.

Deste modo, a concentração dos elementos na amostra pode ser calculada pela equação 7.3, após colocar C_x em evidência:

$$C_x = \left(\frac{C_s W_s}{W_x} \right) \left(\frac{A_s - R_m B_s}{R_m B_x - A_x} \right)$$

As maiores fontes de erro na aplicação de DI são devidas a composição isotópica na amostra, no material enriquecido (spike), e na amostra após adição. Também a concentração do elemento na amostra, a escolha do par de isótopos, o tempo de aquisição dos sinais, a calibração de massas e a discriminação de massas podem ser fontes de erro das medidas.

Objetivando a medição de razões isotópicas com maior precisão foram propostos alguns procedimentos experimentais para efetuar a diluição isotópica:

a) No caso em que adiciona-se material enriquecido no isótopo menos abundante e estes isótopos não são interferidos as medidas de razões isotópicas aproximadamente iguais a unidade, apresentam um erro menor.

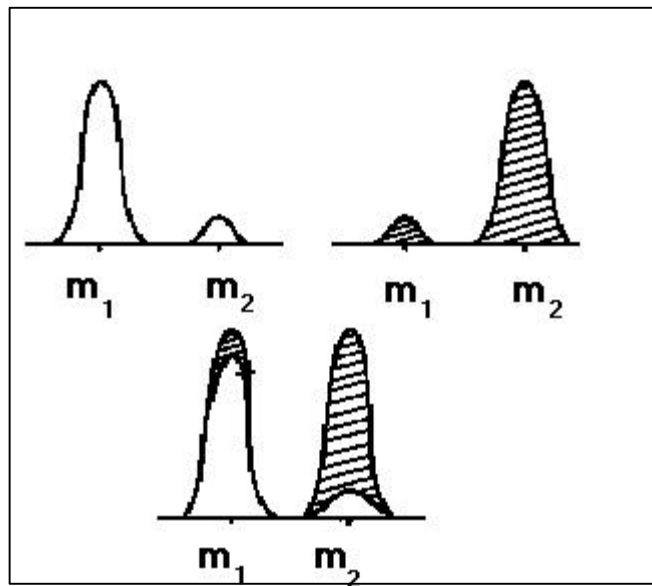


Figura 7.2 Representação esquemática do princípio da diluição isotópica. Acima a esquerda estão os sinais dos isótopos na amostra e a direita os do material enriquecido. Os sinais de baixo são os da amostra após adição ($R=1$)

Desta forma, considerando $R=1$ na eq.7.3, e introduzindo os dados da fração atômica, massa na amostra original e fração atômica no material enriquecido disponível pode ser calculada a massa de material enriquecido a ser adicionada. Figura 7.2. [27]

b) Se o material a adicionar é enriquecido no isótopo mais abundante, a concentração de material enriquecido a ser adicionado à amostra deve estar relacionada com a razão isotópica ótima (R_{ot}), calculada pelas abundâncias naturais e enriquecidas das soluções através da Equação 1 [28]

$$R_{ot} = \sqrt{R_x \times R_s} \quad [7.4]$$

onde,

R_{ot} = razão isotópica ótima

R_n = razão isotópica natural

R_e = razão isotópica do material enriquecido.

Deste modo, a concentração de material enriquecido ($C_e = M_s/V$) adicionado às amostras é calculada utilizando a equação reversa da diluição isotópica [28]:

$$C_s = \frac{C_x(B_x R_{ot} - A_x)}{K(A_s - B_s R_{ot})} \quad [7.5]$$

onde: $C_e = M_s/W$ [$\mu\text{g/g}$]

M_s = massa do isótopo adicionado [μg]

W = massa da amostra [g]

K = (peso atômico do elemento/massa do isótopo)

A espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)

R = razão isotópica após a adição

A e B abundância natural dos isótopos

A_S e B_S abundâncias dos isótopos no material enriquecido.

c) Para determinação de razões isotópicas em soluções com concentrações muito baixas, em níveis de sub-ppt requeridos para águas ultra-puras usadas nos processamento de materiais supercondutores.

7.3 Aplicações do Método da diluição isotópica

As principais aplicações do método da diluição isotópica em química analítica são as referentes à possibilidade de quantificação absoluta através da diferença de massas provocada ao adicionar um material com composição isotópica diferente ao da amostra. O maior mérito deste método é que os resultados são independentes de problemas que ocorram durante o processamento da análise e, que não é necessário aferir volume final nas amostras. A adição do material isotopicamente enriquecido constitui-se no padrão interno ideal do analito nos casos de perdas durante o processamento da amostra, nos casos de co-precipitação, ebulição, separação, etc.

O processo de quantificação por diluição isotópica inicia-se pelo cálculo da razão isotópica baseando-se nas contagens integradas C₁ e C₂ de cada isótopo. Estas contagens correspondem a m/z diferentes e podem ser alteradas por discriminação isotópica no espectrômetro, o que leva a calcular uma razão aproximada.

$$R \approx C_1/C_2$$

As incertezas atribuídas às abundâncias relativas dos isótopos podem ser minimizadas analisando repetidas vezes a solução enriquecida a adicionar. A calibração de massas do espectrômetro contribui para minimizar as incertezas na determinação da concentração elementar.

a) Quantificação de elementos traços em amostras geológicas e ambientais

Nos procedimentos de digestão ou extração de metais em amostras geológicas e ambientais, geralmente a matriz da amostra contém uma mistura de ácidos que causa interferência de matriz. A diluição isotópica tornou possível a determinação de elementos traços e ultra-traços sem a pré-concentração ou separação da matriz da amostra. Como exemplo temos, a determinação de Cu, Zn, Cd e Pb em sedimentos de um lago após a mineração de xisto [29], utilizando o método de extração seqüencial de metais em sedimentos, proposto pela Agência de Referência da Comunidade Européia (BCR) [30], e determinação utilizando ID-ICP-MS. Neste protocolo, ocorre a produção de soluções em meio de ácido acético, de cloridrato de hidroxilamina, de peróxido de hidrogênio e de acetato de amônia. Na análise de sedimentos, o método da diluição isotópica, também é utilizado, quando ocorre a decomposição total do sedimento [31].

b) Certificação de Material de referência

Como o método da diluição isotópica é um método primário, a utilização de traçadores isotópicos estáveis vem sendo amplamente utilizado para a certificação de metais em materiais que são candidatos à materiais de referência [32]. Por exemplo, a determinação de Cd e Pb [33], e Cu [34], em sedimento da Antártica por ICP-MS. Determinação dos metais traços em 3 diferentes solos e o material candidato a referência de lodo de esgoto (BCR CRM 141R,144R e 146R) [35].

c) Quantificação de impurezas em materiais de alta pureza

Como o ICP-MS possibilita a aplicação do método da diluição isotópica, bem como, a obtenção de limites de detecção extremamente baixos, a determinação de impurezas em materiais de alta pureza se torna uma importante área de aplicação do ID-ICP-MS. A determinação de impurezas em cobre puro, pode ser realizada aliando-se o método da diluição isotópica às técnicas de co-precipitação [36] e de eletrodeposição com potencial controlado [37]. Isso é possível, pois a razão isotópica não é afetada pelas recuperações ou pelas perdas ocorridas durante esses processos. Na indústria de alta tecnologia, a determinação de impurezas em reagentes e componentes utilizados por estas vem crescendo. Como exemplo temos, a determinação precisa de impurezas na superfície de "silicon-wafer" [38] e em HF de alta pureza utilizado na indústria de semi-condutores [39].

REFERÊNCIAS

1. DATE, A.R.; GRAY, A.L. Development progress in plasma source mass spectrometry, **Analyst**, v.108, p.159-165, 1983.
2. RUSS, G.P.; BAZAN, J.M. Isotopic ratio measurements with an inductively coupled plasma source mass spectrometer, **Spectrochimica Acta**, v.42 parte B, n.1-2, p.49-62, 1987.
3. McLAREN, J.W.; BEAUCHEMIN, D.; BERMAN, S.S. Application of isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of marine sediments. **Analytical Chemistry**, v.59, p.610-613, 1987.
4. TAYLOR Jr, H.P.; O'NEIL, J.R.; KAPLAN, I.R. **Stable Isotope Geochemistry**. Special Publication No. 3, The Geochemistry Society, U.S.A., 1991.
5. KOIRTYOHANN, S.R. Precise determination of isotopic ratios for some biologically significant elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta**, 49B, p.12-14, 1994.
6. PATRIARCA, M.; LYON, T.D.B.; MCGRAW, B.; FELL, G.S. Determination of selected nickel isotopes in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with isotope dilution. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.11, n.4, p.297-302, 1996.
7. AULT, W.U.; SNECHAL; ERLEBACH, W.E. **Environmental Science Technology**, v.4, p.305-, 1970.

8. SERFASS, R.E.; ZIEGLER, E.E.; EDWARDS, B.B.; HOUK, R.S. Intrinsic and extrinsic stable isotopic zinc absorption by infants from formula 1-3. **Journal of Nutrition**, v.119,p.1661-1669,1989.
9. DELVES, H.T.; CAMPBELL, M.J. Measurement of total lead concentrations and of lead isotope ratios in whole blood by use of ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.3, p.343-348, 1988.
10. JANGHORBANI, M.; TING, B.T.G. Stable isotope methods for studies of mineral trace element metabolism. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v.1, n.1, p.4-19, 1990.
11. SZABO, I. Ion optical devices utilizing oscillatory electric fields. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processing**, v.73, p.197-235, 1986.
12. TURNER, P.J.; MILLS, D.J.; SCHRÖEDER, E.; LAPITAJIS, G.; JUNG, G.; IACONE, L.A.; HAYDAR, D.A.; MONTASER, A. Instrumentation for low and high resolution ICP-MS. EM: MONTASER, A. Inductively coupled plasma mass spectrometry, Cap. 6, 1998, p. 421-501.
13. HAYES, J.M.; SCHOELLER, D.A. High precision pulse counting limitations and optimal conditions. **Analytical Chemistry**, v.49, n.2, p.306-311, 1977.
14. HAYES, J.M.; MATTHEWS, D.E.; SCHOELLER, D.A. Effective deadtime of pulse counting detector systems. **Analytical Chemistry**, v.50, n.1, p.25-32, 1978.

15. SAH, R.N.; BROWN, P.H. Techniques for Boron Determination and Their Application to the Analysis of Plant and Soil Samples, **Plant and Soil**, v.193, p.15-33, 1997.
16. VANDERPOOL; R.A.; JOHNSON, P.E. Boron Isotope Ratios in Commercial Produce and Boron-10 Foliar and Hidroponic Enriched Plants, **Journal of Agriculture Food Chemistry**,v. 40, p.462-466, 1992.
17. GREGOIRE, D.C. Application of Isotope Ratios Determined by ICP-MS to Earth Science Studies, **Prog. Analytical Spectroscopy**, v.12,p.433-452, 1989.
18. GREGOIRE, D.C. Determination of Boron Isotope Ratios in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, **Analytical Chemistry**, v.59, p.2479-2484, 1987.
19. HOUK, R. S. Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasma. **Analytical Chemistry**, v.58, n.1, p.97a.-105a, 1986.
20. SERFASS, R.E.; THOMPSON, J.J.; HOUK, R.S. Isotope ratio determinations by ICP-MS for Zn bioavailability studies. **Analytica Chimica Acta**,v. 188, p.73-84, 1986.
21. LONGERICH, H.P.; FRYER, B.J.; STRONG, D.F. Determination of lead isotope ratios by ICP-MS. **Spectrochimica Acta**,v.42B,p.39-48, 1987.
22. ADRIAENS, A.G.; KELLY, W.R.; ADAMS, F.C. Propagation of uncertainties in isotope dilution mass spectrometry using pulse counting detection. **Analytical Chemistry**, v.65, n.5, p.660-663, 1993.

23. TIN, B.T.G.; JANGHORBANI, M. Applications of ICP-MS to accurate isotopic analysis for human metabolic studies. **Spectrochimica Acta**, v. 42B, p.21-27, 1987.
24. AMARASIRIWARDENA, C.J.; KRUSHEVSKA, A.; FORNER, H.; ARGENTINE, M.D.; BARNES, R.M. Sample preparation for ICP-MS. Determination of the Zn-70 to Zinc-68 isotope ratio in biological samples. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.7, p.915-921, 1992.
25. VAN HEUZEN, A.A.; HOEKSTRA, T.; VAN WINGERDEN, B. Precision and accuracy attainable with isotope dilution analysis applied to ICP-MS. Theory and experiments. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.4, p.483-489, 1989.
26. JARVIS, K.E.; GRAY, A.L.; HOUK, R.S. **Handbook of ICP-MS**, Chapman and Hall, NY, 1992. 386 p.
27. HEUMANN, K.G. Isotope dilution mass spectrometry of inorganic and organic substances. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.325, p.661-666, 1986.
28. KLINKENBERG, H.; BORM, W.V.; SOUREN, F. A theoretical adaptation of the classical isotope dilution technique for practical routine analytical determinations by means of inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta**, v.51B, n.1, p.139-153, 1996.
29. GARDOLINSKI, P.C.F.C. Extração seqüencial de metais em sedimentos e determinação por espectrometria de massas com fonte de plasma Induzido (ICP-MS). Piracicaba, 1998. 74p. Dissertação

(Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

30. QUEVAUVILLER, P.; RAURET, G.; MUNTAU, H.; URE, A.M.; RUBIO, R.; LOPEZSANCHEZ, J.F.; FIEDLER, H.D.; GRIEPINK, B. Extractable trace-metal contents in sediments. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.349, n.12, p.808-814, 1994.
31. TOOLE, J.; MCKAY, K.; BAXTER, M. Determination of uranium in marine sediment pore waters by isotope-dilution inductively coupled plasma mass-spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.245, n.1, p.83-88, 1991.
32. KANE, J.S.; BEARY, E.S.; MURPHY, K.E.; PAULSEN, P.J. Impact of inductively coupled plasma-mass spectrometry on certification programs for geochemical reference materials. **Analyst**, v.120, n.5, p.1505-1512, 1995.
33. PAPADAKIS, I.; TAYLOR, P.D.P.; DEBIEVRE, P. SI-traceable values for cadmium and lead concentration in the candidate reference material, MURST-ISS A1 Antarctic sediment, by combination of ICP-MS with isotope dilution. **Analytica Chimica Acta**, v.346, n.1, p.17-22, 1997.
34. PAPADAKIS, I.; TAYLOR, P.D.P.; DEBIEVRE, P. Establishing an SI-traceable copper concentration in the candidate reference material MURST ISS A1 Antarctic sediment using isotope dilution applied as a primary method of measurement. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.12, n.8, p.791-796, 1997.

35. VANHAECKE, F.; VANHOE, H.; MOENS, L.; DAMS, R. Quadrupole ICP - mass spectrometry for the determination of the aqua regia soluble content of trace metals in soil and sludge candidate reference materials. **Bulletin des Societes Chimiques Belges**, v.104, n.11, p.653-661, 1995.
36. CHIBA, K.; INAMOTO, I.; SAEKI, M. Application of isotope dilution analysis-inductively coupled plasma mass spectrometry to the precise determination of silver and antimony in pure copper. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.7, p.115-119, 1992.
37. PARK, C.J.; PARK, S.R.; YANG, S.R.; HAN, M.S.; LEE, K.W. Determination of trace impurities in pure copper by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.7, p.641-645, 1992.
38. KOMODA, M.; CHIBA, K.; UCHIDA, H. Determination of trace impurities on silicon-wafer surface by isotope dilution analysis using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Sciences**, v.12, n.1, p.21-25, 1996.
39. HORN, M.; HEUMANN, K.G. Comparison of heavy-metal analyses in hydrofluoric-acid used in microelectronic industry by ICP-MS and thermal ionization isotope-dilution mass spectrometry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.350, n.4-5, p.286-292, 1994.