



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ACOPLAMENTO LASER - ESPECTRÔMETRO DE MASSA DE
DUPLA FOCALIZAÇÃO COM FONTE DE PLASMA
INDUZINDO (LA-HR-ICPMS): ESTUDOS FUNDAMENTAIS E
ANÁLISES QUANTITATIVAS EM AMOSTRAS SÓLIDAS**

ELISA KAYO SHIBUYA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

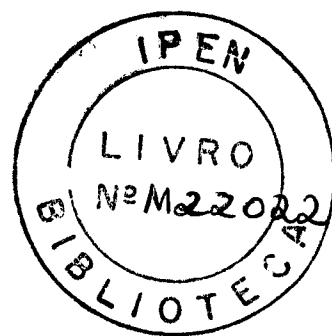
Orientador:
Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

**São Paulo
1999**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

ACOPLAMENTO LASER – ESPECTRÔMETRO DE MASSA DE DUPLA
FOCALIZAÇÃO COM FONTE DE PLASMA INDUZIDO (LA-HR-ICPMS): ESTUDOS
FUNDAMENTAIS E ANÁLISES QUANTITATIVAS EM AMOSTRAS SÓLIDAS

ELISA KAYO SHIBUYA



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de mestre em ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

ORIENTADOR:
Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

SÃO PAULO
1999

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Jorge E. de Souza Sarkis pela orientação e oportunidade.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao IPEN e funcionários da CPG que possibilitaram a realização do trabalho.

Ao Márcio pela compreensão, carinho, incentivo e paciência; aos meus pais e irmãos.

À Daniela, Marcelo e Luci pela amizade e carinho dentro e fora do Instituto.

Aos amigos e colegas Walter, Maurício, Mônica, João, Hélio e Estevam pela amizade, dicas e momentos alegres.

À Dra. Jacinta Enzweiler, Dra. Ana M. Figueiredo, Dra. Sônia L. Baldochi, Izilda M. Ranieri e ao colega Alexandre Jorge, pelas amostras e colaboração.

Ao Prof. e amigo Dr. Ricardo M. O. Galvão.

Aos amigos do departamento Elsa, Edna, Isabel e Alfredo (*in memoriam*), Dr. Nilson D. Vieira e Dra. Ivone Sato, pela amizade, incentivo e dicas valiosas.

Ao Celso V. de Moraes pelas horas no microscópio eletrônico.

À Dra. Annette Gorenstein e Airton Lourenço pelas medidas no rugosímetro.

Aos meus grandes amigos Edson e Leonardo, presentes em todas as horas.

A todas as pessoas que de alguma forma participaram da minha vida durante a execução deste trabalho.

Muito Obrigada

RESUMO

O acoplamento de um laser a um espectrômetro de massa com fonte de plasma induzido (LA-ICP-MS) possibilita a análise direta de materiais sólidos, evitando os processos trabalhosos e demorados de digestão das amostras. Pequenas quantidades de material superficial das amostras são arrancadas por um feixe laser de alta potência, transportadas até a fonte de plasma, ionizadas e separadas em função da razão massa / carga do íon. Neste trabalho, caracterizou-se um sistema UV laser (Merchantek, Nd:YAG, 266 nm) associado a um ICP-MS de dupla focalização (Element, Finnigan.MAT), estudando-se suas figuras de mérito. Realizou-se também os estudos fundamentais da interação laser – material e avaliou-se a precisão dos resultados obtidos em função das condições de ablação. Posteriormente, realizou-se análises quantitativas em materiais geológicos de referência pré concentrados pela técnica de fusão coletora (materiais UMT-1 e WPR-1 da CANMET, *Canada Centre for Mineral and Energy Technology*) e padrões de vidro do *National Institute of Standard and Technology* (NIST). O principal objetivo deste trabalho foi estabelecer a potencialidade desta técnica analítica, inédita no Brasil, na análise de constituintes menores em alguns materiais sólidos.

ABSTRACT

Laser ablation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) enables direct analysis of solid samples, avoiding most complex and time consuming chemical steps involved in traditional wet analysis. A very small volume of superficial material of samples (around 10^{-6} g) is ablated by using a high intensity laser (10^9 W cm⁻²), carried by a continuous flow of gas to the plasma source, where it is atomized and ionized for separation on the analyzer system in function of the mass/charge ratio. In this work analytical figures of merit of a high resolution or double focusing ICP-MS (Element, Finnigan.MAT), coupled to a UV laser ablation system (Merchantek, Nd:YAG, 266 nm) were evaluated. Fundamental aspects of solid – laser interactions were studied and the quality of results was evaluated for different ablation conditions. Quantitative analyses of platinum group elements and gold in UMT-1 and WPR-1 geological materials (CANMET, *Canada Center for Mineral and Energy Technology*) pre concentrated by NiS fire assay technique, and some certified elements (Rb, Sr, La, Pb, Th e U) in standards glasses of National Institute of Standard and Technology (NIST) were realized. The main purpose was the establishment of this unreported powerful technique in Brazil to minor constituents and impurities analysis in solid samples.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS E RELEVÂNCIA DO TRABALHO	8
CAPÍTULO 2: A ESPECTROMETRIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA: PRINCIPAIS COMPONENTES E PRINCÍPIOS BÁSICOS.....	9
2.2 O ICP E A TOCHA.....	13
2.3 INTERFACE	15
2.4 SISTEMA ANALISADOR DE MASSA	16
CAPÍTULO 3: A TÉCNICA DE ABLAÇÃO A LASER ACOPLADA AO ICP-MS.....	18
3.1 PRINCÍPIOS BÁSICOS DO LASER.....	18
3.2 LASER NA QUÍMICA ANALÍTICA.....	22
3.3 INTERAÇÃO LASER – MATERIAL.....	25
3.4 VAPORIZAÇÃO POR PULSOS NORMAIS E Q-SWITCHED	28
3.5 FRACIONAMENTO E COMPARAÇÃO DO LASER IR E UV	31
CAPÍTULO 4: PROBLEMAS ABORDADOS	33
4.1 FIGURAS DE MÉRITO DO SISTEMA.....	33
4.2 FORMAÇÃO DE INTERFERENTES.....	34
4.2.1 Interferências isobáricas.....	35
4.2.2 Formação de íons poliatômicos.....	36
4.2.3 Óxidos refratários.....	37
4.2.4 Íons duplamente ionizados.....	38
4.2.5 Efeito matriz	39
4.3 USO DE PADRÃO INTERNO	41
4.4 CURVAS DE CALIBRAÇÃO E USO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA.....	42
CAPÍTULO 5: MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
5.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	45
5.2 MATERIAIS UTILIZADOS.....	48
5.3 ORGANIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO TRABALHO.....	49

CAPÍTULO 6: ESTUDOS INICIAIS.....	50
6.1 ESTUDO MORFOLÓGICO DAS CAVIDADES PRODUZIDAS PELO LASER.....	50
6.1.1 Avaliação Geral.....	52
6.1.2 Repetibilidade e linearidade.....	59
6.1.3 Conclusões.....	62
6.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO LASER	63
6.3 FIGURAS DE MÉRITO DO SISTEMA LA-HR-ICPMS	69
6.3.1 Estabilidade do sinal a curto prazo.....	69
6.3.2 Estudo da variação do sinal para ablações sucessivas na mesma área.....	73
6.3.3 Limite de detecção e sensibilidade	77
CAPÍTULO 7: ANÁLISE DE VIDROS.....	80
7.1 METODOLOGIA	82
7.1.2 Padrão Interno.....	82
7.1.1 Condições experimentais.....	87
7.2 QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS NO PADRÃO NIST612	88
7.3 QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS NOS PADRÕES NIST614 E NIST616.....	90
7.4 CONCLUSÕES	96
CAPÍTULO 8: DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA E OURO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS DE REFERÊNCIA	97
8.1 INTRODUÇÃO	97
8.2 MATERIAIS UTILIZADOS E PREPARO DAS AMOSTRAS	99
8.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	100
8.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	102
8.4.1 Padrão interno.....	102
8.4.2 Homogeneidade das amostras.....	104
8.4.3 Correção para interferentes.....	105
8.4.4 Limite de detecção e sensibilidade	108
8.4.5 Quantificação	109
8.4.6 Conclusões.....	114
CAPÍTULO 9: CONCLUSÕES.....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151

CAPÍTULO 1: Introdução

O ICP ou fonte de plasma induzido (*inductively coupled plasma*) teve origem em 1884, quando Hittorf descreve um plasma gerado pela descarga de um capacitor através de uma bobina circundando um tubo contendo ar à baixa pressão.

O ICP utilizado na química analítica constitui-se basicamente de uma fonte de rádio frequência (RF) acoplada a uma bobina de cobre que circunda a extremidade final de uma tocha de quartzo¹. Neste sistema, o plasma é iniciado por uma descarga elétrica e sustentado pelo campo magnético oscilante produzido pela RF, em uma atmosfera de um gás inerte, normalmente o argônio. Este sistema foi utilizado inicialmente como uma fonte de excitação de elétrons no acoplamento ICP-AES em 1974² (espectroscopia de emissão atômica com fonte de plasma induzido).

A espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) nasceu da necessidade de se aliar a rapidez e simplicidade de análise do ICP-AES a uma técnica mais sensível com espectros mais simples. Neste sistema, o ICP passou a ser utilizado como uma fonte de ionização dos átomos, sendo uma das técnicas mais sensíveis e rápidas de análise multielementar da atualidade.

Por alcançar baixíssimo limite de detecção (da ordem de ng kg^{-1} – ou menos) e não apresentar limitações quanto o tipo de amostra analisada, é ideal na análise de elementos em concentrações menores que $\mu\text{g g}^{-1}$, e vêm sendo aplicada em diversas áreas da ciência e tecnologia^{3,4}.

Os primeiros ICP-MS possuíam como sistema analisador de massas, lentes quadrupolo. Estes sistemas são compactos fornecendo uma resolução em torno de uma unidade de massa atômica (u.m.a.)⁵. Na última década, ICP-MS de alta resolução ou dupla

focalização foram desenvolvidos⁶. O analisador neste caso, é constituído por uma conjugação de campo magnético e eletrostático. Para os sistemas que apresentam a geometria Nier-Johnson reversa (setor eletrostático precedido pelo magnético) a resolução dada pela relação $m/\Delta m$, pode chegar a 10 000. Isto implica na separação de isótopos que apresentam diferença de milésimos de unidades de massa atômica dependendo do elemento.

Desde o aparecimento dos primeiros sistemas comerciais com fonte de plasma, a dissolução da amostra foi um pré-requisito para a maior parte das aplicações, e até hoje as análises via úmida permanecem como o método mais usual nas técnicas de ICP-AES e MS. No entanto, como grande parte dos materiais a serem analisados são originalmente sólidos (plantas, materiais geológicos, ligas metálicas, etc.), técnicas de análise direta apresentam inúmeras facilidades, fornecendo resultados rápidos e livres de manipulações químicas. Minimiza-se desta forma: contaminação por reagentes, erros sistemáticos e aleatórios gerados nos processos de diluição, perdas de elementos nas etapas químicas e de manipulação das amostras, alto custo com reagentes e o tempo necessário para a realização de uma análise. Além destas vantagens, a análise direta aumenta potencialmente o limite de detecção de uma técnica, uma vez que a amostra não precisa ser diluída.

Alguns exemplos são: arco de centelha, vaporização eletrotérmica (ETV)⁷, nebulização de suspensão (*slurry*) e ablação a laser (*laser ablation* – LA)⁸. Estas técnicas baseiam-se na conversão de amostras sólidas em um fino aerossol, vapor, plasma, ou mesmo na introdução direta de sólidos no plasma.

No primeiro caso a amostra é vaporizada por meio de uma descarga elétrica. Apesar da potencialidade desta técnica, o material analisado deve ser condutor (natural ou pela adição, por exemplo, de cobre ou grafite), o que limita o número de aplicações.

A técnica de ETV têm como princípio a evaporação do material aquecendo-se aparatos como filamentos, tubos ou fornos contendo a amostra. Esta técnica pode ser utilizada para amostras líquidas ou sólidas, no entanto não se aplica a materiais refratários. Além disto há uma alta dependência do processo de volatilização com as características físicas da matriz, dificultando os procedimentos de quantificação.

A técnica de “*slurry*” introduz partículas sólidas suspensas em soluções diretamente no plasma, evitando procedimentos químicos de digestão. Neste caso, o tamanho e a homogeneidade das partículas introduzidas tornam-se fatores limitantes na obtenção de resultados com boa precisão e exatidão⁷. A análise de materiais sólidos

utilizando-se esta técnica exige metodologias de moagem e amostragem que garantam a homogeneidade e representatividade do material a ser analisado. Estes procedimentos podem ser extremamente complexos e trabalhosos, indicando uma maior aplicabilidade desta técnica na análise de materiais originalmente na forma de pó.

Na técnica de ablação a laser (LA), um feixe laser de alta potência é utilizado na vaporização de material superficial. Quando acoplado ao ICP-MS, este vapor é transportado por um fluxo de argônio até o plasma, onde os átomos são ionizados. Devido à alta colimação do feixe, a quantidade de material necessária à análise é extremamente baixa podendo chegar à ordem microgramas para uma análise quantitativa multi elementar de aproximadamente 3 minutos. Além disto, a análise pode ser pontual, praticamente não destrutiva havendo a possibilidade de realização de análises de materiais heterogêneos⁹, determinando-se o perfil de distribuição dos elementos.

As grandes vantagens apresentadas por esta técnica são:

- evitar os procedimentos complexos e demorados de digestão da amostra, tornando as análises extremamente rápidas (em torno de 3 minutos por amostra, na determinação da concentração de aproximadamente 10 isótopos)
- evitar as contaminações e perdas de elementos nos processos de manipulação das amostras
- evitar a formação de muitos dos interferentes presentes nas análises via úmida, principalmente a formação de óxidos e hidróxidos
- evitar a destruição total do material analisado
- capacidade de análise com alta resolução espacial: centenas ou até mesmo dezenas de micrômetros,
- pode ser aplicada tanto em materiais condutores como isolantes.

As principais dificuldades desta técnica estão relacionadas com a forte dependência da interação laser – material com as propriedades físicas da matriz, levando ao problema de falta de materiais de referência.

O primeiro trabalho utilizando o laser acoplado a um ICP-MS foi realizado por Gray utilizando-se materiais geológicos de referência, em 1985¹⁰. Neste trabalho, Gray utilizou um laser de rubi na análise de Hg, Tl, Pb, Bi, Th e U, conseguindo um limite de

detecção (LD) entre 0,2 e 10 $\mu\text{g g}^{-1}$. O autor estudou também a dependência da interação laser-material com as propriedades termo ópticas da matriz.

Em 1987, Arrowsmith utilizou um laser Nd:YAG operando na frequência fundamental (1064 nm), na obtenção de um sinal contínuo no ICP-MS¹¹. Neste trabalho, avaliou-se a ablação em metais, polímeros, vidros e cerâmica. Arrowsmith discute também o uso do padrão interno para a correção de eventuais flutuações do sinal. Os limites de detecção para Te, Ag, Mn, Cd, Pb e Bi em padrões de cobre variaram entre 0,05 e 0,3 $\mu\text{g g}^{-1}$. Para o As e Sb no mesmo material, os LD foram 6 e 4 $\mu\text{g g}^{-1}$. Para o aço, foram determinadas as concentrações de As, Cu, Sb, Mo, Zr, Cr e Nb e os LD (3σ) ficaram compreendidos entre 0,2 e 2 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Na sequência, um número crescente de trabalhos podem ser encontrados, principalmente na área de estudos fundamentais da técnica como dependência da quantidade de material ablada em função da intensidade do feixe¹², estudos de precisão e exatidão dos resultados obtidos, dependência da interação laser – material com o comprimento de onda do feixe e estudos de fracionamento ou vaporização preferencial de elementos mais voláteis¹³. Os materiais mais utilizados tanto nestes estudos de caracterização de sistemas e mecanismos básicos, quanto nos de desenvolvimento de metodologias analíticas quantitativas são os padrões de vidro do *National Institute of Standards and Technology* – NIST.

A primeira geração dos sistemas LA-ICPMS foi constituída de lasers de Nd:YAG operando na frequência fundamental de 1 064 nanômetros (nm), faixa do infravermelho (IV), sendo os mais utilizados até o momento. No entanto, para análise de elementos a níveis de traço os limites de detecção apresentados são relativamente altos, (da ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$) como consequência da alta instabilidade de sinal gerado nestes sistemas (em torno de 50%). Este quadro vêm se modificando com o desenvolvimento recente (década de 90) de lasers para uso analítico, que emitem feixes na faixa do ultravioleta (UV). Estes sistemas fornecem resultados sensivelmente superiores^{14,15} e, aliados aos ICP-MS de dupla focalização, também desenvolvidos na década de 90, os limites de detecção alcançaram a ordem de ng kg^{-1} para os elementos no padrão de vidro do NIST¹⁶, sendo comparáveis aos resultados obtidos pela via úmida. A precisão dos resultados de razão isotópica, passou de uma faixa de 0,1 a 0,5% para os sistemas quadrupolos, para uma faixa de 0,05 a 0,2 %¹⁷. Análises de incrustações *in situ* em materiais geológicos¹⁸ ou de distribuição espacial dos elementos¹⁹, também vêm sendo possível com o desenvolvimento do laser UV devido à

maior resolução espacial fornecida por estes sistemas. Além de todas estas vantagens, verificou-se também que a interação UV laser-material depende muito pouco das propriedades físicas da matriz analisada²⁰, ao contrário dos sistemas IR, onde a dependência é alta²¹.

Os principais tipos de laser utilizados estão listados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Principais tipos de laser utilizados no acoplamento ICP-AES e ICP-MS.

Tipo		Comprimento de onda (nm)	Faixa
Laser de estado sólido	Rubi	694	
	Nd:YAG	1064 – frequência fundamental	IR
		532 – frequência duplicada	G
		355 – frequência triplicada	
		266 – frequência quadruplicada	UV
Laser gasoso	CO ₂	10,6 x 10 ⁻³	
	N ₂	337	
Excimer laser	XeF	351	
	XeCl	308	
	KrF	248	
	KrCl	222	
	ArF	193	

Com estes recentes avanços, a técnica de LA-ICPMS tornou-se potencialmente aplicável, e vem recebendo atenção crescente na comunidade científica. Um grande número de trabalhos podem ser encontrados a partir dos anos 90, principalmente na análise de amostras refratárias como materiais geológicos^{22,23,24} e materiais sintéticos^{25,26,27,28}, como consequência das dificuldades existentes nas metodologias usuais. Trabalhos bastante interessantes utilizando-se a técnica de LA-ICP-MS também podem ser encontradas em outras áreas.

Uma avaliação dos mecanismos de transporte dos elementos ao longo da direção radial dos troncos de árvore foi realizada por Hoffman et al.²⁹. Estes mecanismos são considerados de fundamental importância na avaliação de fontes antrópicas e não são totalmente compreendidas até o momento. Os metais absorvidos pelas árvores são

incorporados às suas células, e desde que não haja migração destes elementos, a árvore torna-se capaz de fornecer informações sobre a existência de fontes de poluição que são acumuladas ao longo de sua vida. Neste trabalho a técnica de LA mostra-se bastante útil devido à capacidade de análise com alta resolução espacial e de seu caráter não destrutivo.

Em 1999, Devos et al. utilizaram a técnica de LA-ICPMS na determinação de impurezas em objetos de prata antigos, afim de se verificar a sua autenticidade³⁰. Além de prata e cobre, estas ligas contêm outros elementos ou impurezas como Zn, Cd, Sn, Sb, Au, Pb e Bi, em baixas concentrações. A presença e níveis de concentração destes elementos estão intimamente relacionados com os processos metalúrgicos envolvidos, que sofreram uma sensível mudança ao longo do tempo, principalmente em meados do século 19. Através da análise destes elementos é possível distinguir objetos falsos dos verdadeiros sem destruir o material, de forma rápida e segura.

Outro trabalho bastante interessante e novo foi realizado por Watling em 1998³¹. Ele desenvolveu uma metodologia para identificar a proveniência de maconha coletada pela polícia australiana, através de análises comparativas entre os elementos, utilizando-se a técnica de ablação a laser. O preparo destas amostras é relativamente simples, consistindo na lavagem, moagem e compactação das folhas. O autor traça um perfil padrão de composição elementar para as amostras, que estejam associadas à composição geológica das diferentes regiões onde a planta é cultivada.

Na geoquímica os elementos do grupo da platina e ouro são importantes tanto pelo seu valor econômico como também por fazer parte de importantes processos geológicos³². A análise destes elementos em materiais geológicos de referência utilizando-se um sistema laser – ICP-MS foi inicialmente realizada por Jarvis et al. em 1995³³. Com um laser de Nd:YAG operando na frequência fundamental (IR – 1064 nm) acoplado a um ICP-MS quadrupolo, os autores conseguiram limites de detecção da ordem de dezenas de ng g⁻¹. Mais recentemente, Shibuya et al.³⁴ realizaram a análise dos EGP utilizando um laser UV acoplado a um ICP-MS de dupla focalização. Os resultados obtidos foram sensivelmente superiores, fornecendo limites de detecção da ordem de décimos de ng g⁻¹.

A primeira parte deste trabalho consistiu na caracterização do sistema laser do tipo Nd:YAG operando na frequência quadruplicada de 266 nm (UV) – Merchantek, LUV

Gen3. Avaliou-se a estabilidade e repetibilidade do sistema e realizou-se estudos morfológicos das cavidades produzidas pelo laser em diferentes tipos de materiais. Posteriormente, acoplou-se o laser ao ICP-MS de dupla focalização, Element da Finnigan MAT e determinou-se suas figuras de mérito utilizando-se os padrões de vidro do NIST. Esta etapa foi concluída com o desenvolvimento da metodologia de análise para estes materiais e os resultados estão apresentados nos *Capítulos 6 e 7*.

Em seguida, realizou-se a determinação dos EGP e Au nos materiais geológicos de referência UMT-1 e WPR-1, pré concentrados pela técnica de fusão coletora utilizando-se o NiS como coletor (*fire assay*). As amostras foram preparadas no Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, e os resultados estão apresentados no *Capítulo 8* desta dissertação.

Os resultados gerais obtidos tanto para os vidros como para os botões de NiS podem ser observados no trabalho de Shibuya e Sarkis³⁵ e estão apresentados no final do trabalho (ANEXO 1).

Objetivos e Relevância do Trabalho

Apesar da potencialidade da técnica, metodologias de análise utilizando-se o LA ainda são inéditas no Brasil. O sistema UV-LA acoplado a um ICP-MS de dupla focalização do laboratório de Caracterização Isotópica do IPEN, do departamento de materiais especiais (ME) foi instalado em meados de 1997, sendo o segundo do mundo com esta configuração. O principal objetivo deste trabalho foi introduzir esta técnica promissora no Brasil.

Inicialmente realizou-se o desenvolvimento dos estudos básicos necessários à compreensão da técnica e caracterização do equipamento. Posteriormente, desenvolveu-se uma metodologia analítica para dois tipos de materiais:

- elementos nos padrões certificados de vidro do *National Institute of Standard and Technology* (NIST – EUA), que são largamente utilizados na caracterização destes sistemas analíticos e nos estudos básicos de comportamento
- e elementos do grupo da platina (EGP) e ouro em materiais geológicos de referência UMT-1 e WPR-1, CANMET, Canadá, pré concentrados pela técnica de fusão coletora, utilizando o NiS³⁶.

Desta forma, este trabalho visa trazer uma nova contribuição na determinação de elementos traço e impurezas em materiais sólidos.

CAPÍTULO 2: A espectrometria de massa com fonte de plasma: Principais componentes e princípios básicos

Como todo espectrômetro de massa, a separação dos isótopos pelo ICP-MS depende da formação de íons positivos monovalentes que são acelerados por um sistema óptico e separados em função da razão massa /carga do isótopo.

O espectrômetro de massa com fonte de plasma induzido pode ser dividido em 5 partes principais: sistema de introdução de amostras, ICP, interface, sistema analisador e sistema detetor.

O ICP é a fonte de íons do sistema e opera à pressão atmosférica. A uma das extremidades do ICP encontra-se acoplado o sistema de introdução de amostras, que é o meio pelo qual uma amostra (na forma sólida, líquida ou gasosa) é transformada em um fino aerossol, antes de serem introduzidas no plasma, onde ocorre o processo de atomização – ionização do material. Ao deixarem a região do plasma, os íons encontram a interface, onde ocorre a transição do sistema à pressão atmosférica ao sistema de alto vácuo. Depois, o feixe atravessa um sistema de lentes de focalização e alcança o sistema analisador que faz a separação dos isótopos em função da razão m/q . Finalmente, ao atingirem os detetores, os íons geram uma corrente elétrica produzindo um sinal cuja intensidade está diretamente relacionada à quantidade de íons introduzida no sistema.

Na **Figura 1** observa-se um diagrama básico de um ICP-MS com seus constituintes principais. A seguir cada um dos componentes será explicado detalhadamente.

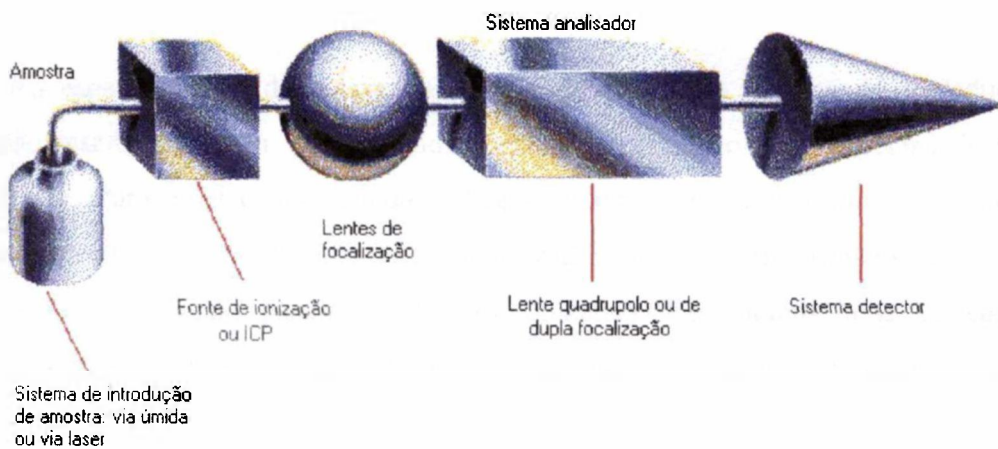


Figura 1: Diagrama esquemático de um ICP-MS.

2.1. Sistema de introdução de amostras

Na espectrometria de massa com fonte de plasma o sistema de introdução de amostras desempenha um papel fundamental na produção das espécies iônicas e interferentes. Para análises via úmida utiliza-se basicamente uma bomba peristáltica: a amostra em solução é bombeada até o nebulizador onde é transformado em uma fina névoa, e introduzido no plasma, onde são ionizados. No entanto, uma variedade de aparatos têm sido desenvolvidos com o intuito de se otimizar o sinal do analito, minimizando a formação de interferentes.

As amostras podem ser introduzidas nos estados sólido, líquido ou gasoso. As análises via úmida ou via líquida são as mais utilizadas, apresentando algumas vantagens, tais como homogeneidade da amostra, fácil manipulação e disponibilidade de soluções padrão para obtenção das curvas de calibração.

O sistema de introdução de amostras convencional é formado por uma bomba peristáltica, o nebulizador (Meinhard) e a câmara de nebulização. Podem ser utilizados também outros tipos de nebulizadores, que necessitam um menor fluxo de soluções, como o nebulizador ultra-sônico ou o microconcêntrico³⁷

O nebulizador Meinhard é formado por dois tubos concêntricos de quartzo, como representado na **Figura 2**. Pelo capilar (tubo central) passa a solução da amostra bombeada; pelo tubo externo passa o gás de arraste da amostra (argônio) em grande velocidade (fluxo aproximado de 1 mL min^{-1}). Ao se encontrarem na saída do nebulizador, a solução é transformada em um aerossol, com partículas de até $100 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. No entanto, para que o grau de ionização seja alto, as gotículas devem ter um diâmetro menor que $10 \text{ }\mu\text{m}$. Ao passarem pela câmara de nebulização que possui um sistema de refrigeração externa, as gotículas maiores irão se condensar nas paredes, garantindo que só as menores alcançarão a tocha. Isto implica que apenas 1% da solução nebulizada alcançará o plasma³⁸.

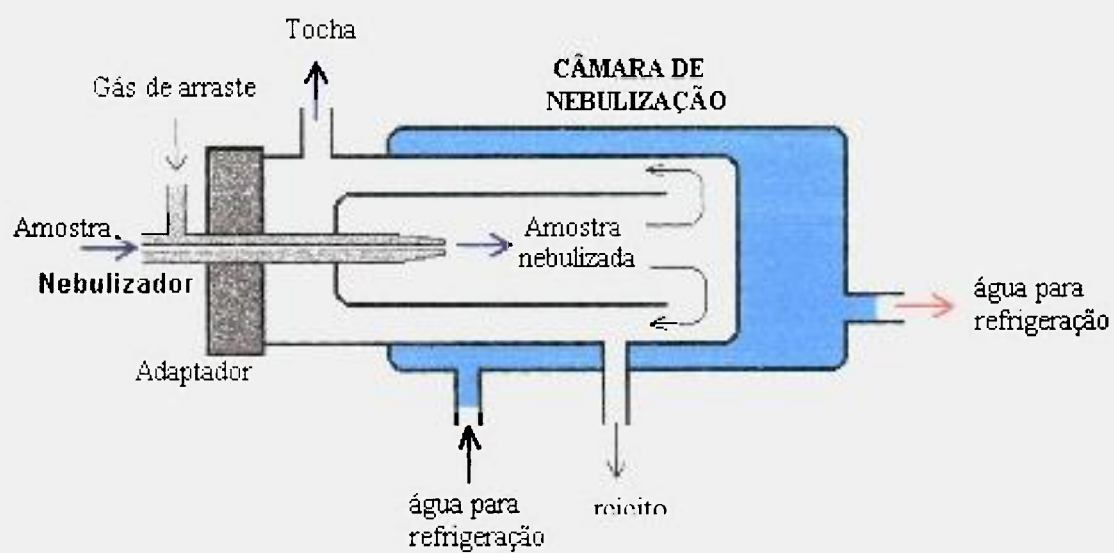


Figura 2: Nebulizador e câmara de nebulização.

Para análises utilizando-se a técnica de ablação a laser retira-se o sistema peristáltico, e o tubo de gás transportador (acoplado ao porta amostras ou câmara de ablação) é conectado à câmara de nebulização pelo mesmo orifício antes ocupado pelo nebulizador.

2.2 O ICP e a tocha

A configuração do ICP utilizado na espectrometria de massa consiste basicamente de uma fonte de rádio frequência acoplada a uma bobina de cobre que circunda a extremidade final da tocha. O gás utilizado normalmente é o argônio, gerando um plasma de argônio.

Na **Figura 3**, observa-se um esquema da tocha, que constitui-se de três tubos concêntricos de quartzo por onde passam:

1. tubo central - gás de arraste com a amostra nebulizada (fluxo em torno de 1 mL min^{-1});
2. intermediário - gás auxiliar, que dá forma e sustenta o plasma (torno de 1 L min^{-1});
3. tubo externo - gás refrigerante, que evita o superaquecimento da tocha (em torno de 15 L min^{-1}).

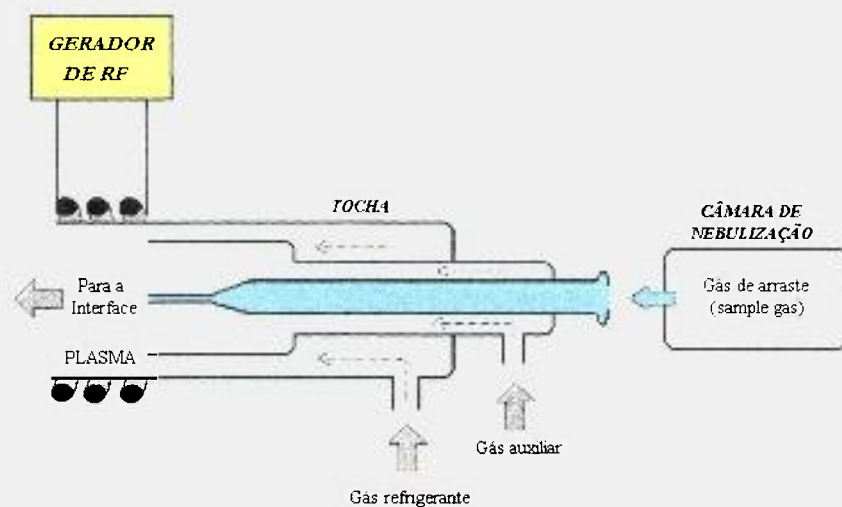


Figura 3: Tocha acoplada ao gerador de rádio frequência. O campo magnético oscilante que sustenta o plasma é gerado pela corrente que passa através da bobina.

O plasma é iniciado por uma descarga elétrica e sustentado por um campo magnético oscilante, gerado por uma corrente que passa através da bobina. A frequência de oscilação dos sistemas comerciais, é usualmente de 27 ou 40 MHz e a ionização dos gás ocorre através da colisão entre os átomos, ions e elétrons. A temperatura de ionização da amostra é em torno de 5 000 a 7 000 K, embora na região central o plasma possa atingir uma temperatura de 10 000 K³⁸.

As principais propriedades que definem os processos de ionização são a temperatura e a densidade das várias espécies presentes no plasma. Jarvis et al.³⁸ realizaram uma estimativa da população do plasma da seguinte forma: considerando-se uma pressão em torno de 1 bar e a temperatura de 5 000 K, a densidade de partículas pela lei dos gases, pode ser estimada em torno de $1,5 \times 10^{18}$ partículas por cm^3 , sendo grande parte Ar. Mesmo a uma temperatura de 7 500 K, o grau de ionização do Ar^+ é em torno de 0,1% (sendo desprezível para Ar^{++}), levando a uma densidade n_{Ar^+} de 10^{15} ions cm^{-3} . Quando se utiliza a via úmida (1 mL de solução por minuto), acresce-se a este valor, uma população de H^+ e O^+ de 2×10^{14} e 1×10^{14} ions cm^{-3} , respectivamente. Se a solução encontra-se em meio ácido (HNO_3) há ainda a população de ions N^+ em torno de 1×10^{12} cm^{-3} . Em contraste, um analito cuja concentração na solução é da ordem de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($1 \mu\text{g g}^{-1}$) que seja totalmente ionizado contribui com aproximadamente 1×10^{10} ions cm^{-3} e a população da matriz é em torno de 5×10^{13} cm^{-3} (100% ionização). Em termos práticos isto significa que para que a quantidade de ions do analito seja da mesma ordem de magnitude da quantidade de ions de Ar presentes no plasma, a concentração do elemento na amostra deve ser da ordem de 1% ou mais. No caso de soluções típicas de análise, onde a concentração do analito é em torno de 10 ng g^{-1} , a razão de número de ions (analito/Ar) é em torno de 10^{-7} . Por esta estimativa é possível perceber que os processos de extração de ions e formação de interferentes são bastante críticos.

Ao deixarem a região mais quente do plasma, estes ions podem sofrer recombinação, levando ao problema de formação de interferentes. Neste sentido, a introdução de amostras via seca reduz significativamente a formação de ions moleculares, como óxidos, hidróxidos e hidretos.

2.3 Interface

A interface faz a ligação entre os sistema de introdução de amostras e o analisador, extraindo os íons do plasma para uma região de menor pressão (pré vácuo), lançando-os para a região de alto vácuo, sendo constituída pelo cone amostrador e o cone *skimmer*. Esta é a passagem mais crítica do ICP-MS: os íons passam pelo orifício do cone para uma região de 10^{-4} mbar (bombas do primeiro estágio), a uma velocidade supersônica e alcançam o *skimmer*, passando para o sistema analisador de massa (10^{-7} mbar). O caminho livre médio dos íons deve passar de 10^{-4} cm para aproximadamente 1 m. A função principal da interface é reduzir a pressão e a densidade do feixe, minimizando a perda de íons, sendo seu aspecto mais crítico a geometria do sistema.

Considerando-se a temperatura e a densidade do plasma em torno de 5 000 K e $1,5 \cdot 10^{18}$ átomos cm^{-3} , estima-se o fluxo de gás no cone amostrador em torno de $8,65 \cdot 10^{20}$ átomos s^{-1} . Este alto fluxo de amostra torna esta extração bastante representativa, justificando o uso de cones com diâmetro em torno de 70 μm ao contrário dos de 1 mm, que eram usado nos ICP mais antigos.

2.4 Sistema analisador de massa

Nos espectrômetros massa de dupla focalização, o sistema analisador é constituído por uma conjugação de campos magnético e eletrostático. Quando o setor magnético é precedido pelo elétrico, têm-se a chamada configuração Nier-Johnson; no outro caso têm-se a geometria denominada Nier-Johnson reversa, que é o caso do sistema utilizado neste trabalho.

No esquema da **Figura 4** pode-se observar a geometria básica desta configuração.

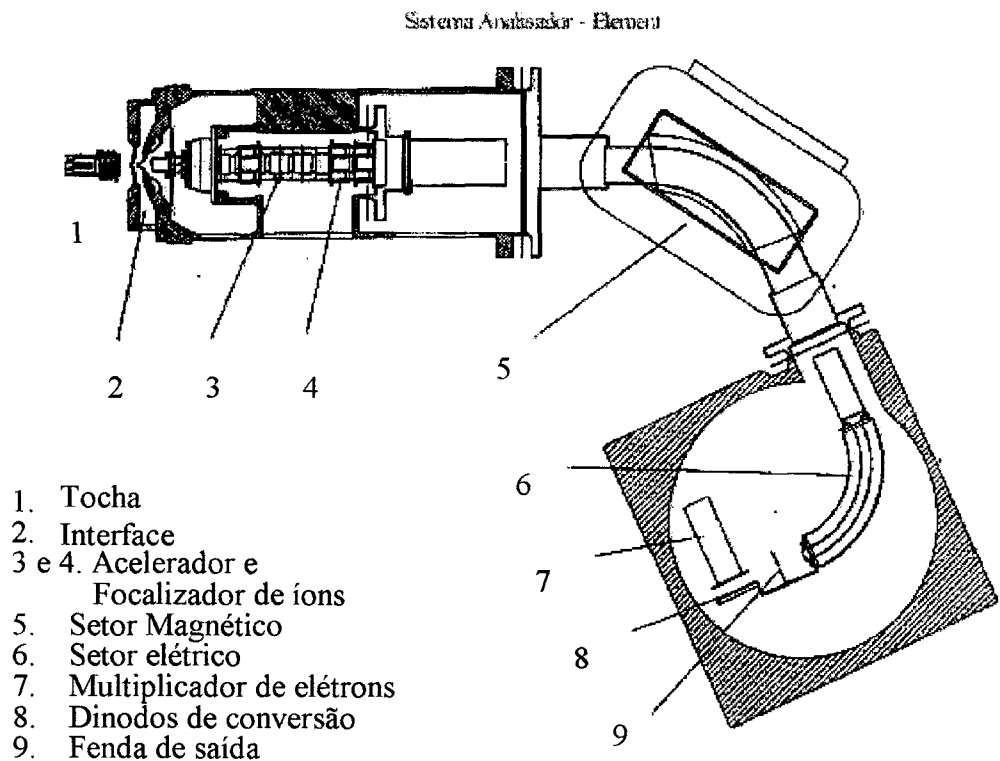


Figura 4: esquema básico do sistema analisador de massa do ICP-MS de alta resolução (Element): geometria Nier-Johnson Reversa.

Neste sistema, o feixe iônico passa por duas separações sucessivas, a primeira em função da razão m/q e a segunda em função de sua energia (E/q), o que fornece a alta resolução.

O sistema detetor do ICP-MS utilizado neste trabalho é constituído basicamente por dinodos de conversão e multiplicadores de elétrons secundários, podendo operar no modo analógico (*analog*) quando o sinal é maior que 10^7 cps, ou no modo contagens (*counting*). A diferença básica entre estes dois modos é a quantidade de multiplicadores de elétrons ativada, impedindo desta forma saturar os contadores quando a intensidade de sinal é muito alta.

CAPÍTULO 3: A técnica de ablação a laser acoplada ao ICP-MS

3.1 Princípios básicos do LASER

O termo laser é um acrônimo de “*light amplification by stimulated emission of radiation*” (amplificação da luz por emissão de radiação estimulada). As principais características da radiação laser são a sua coerência temporal e espacial, a monocromaticidade e a alta colimação. Estas propriedades únicas permitem a obtenção de feixes com altas densidades de energia (> GW), tornando inúmeras as áreas de aplicação.

A emissão estimulada foi descrita teoricamente por Einstein em 1917, recebendo confirmação experimental em 1954. Os princípios da ação do laser foram descritas por Townes e Shalow em 1958.

A emissão estimulada corresponde à liberação de um fóton por transição de um átomo excitado a um nível de menor energia, provocada pela chegada de um fóton de energia igual àquela passível de ser liberada pelo átomo excitado. Em outras palavras, o fóton “indutor” deve possuir a mesma frequência e energia do fóton que é liberado pelo átomo na sua transição do estado E_1 ao E_2 . A energia do fóton é dada pela diferença

$$E_2 - E_1 = h\nu_{21} = E_{21}$$

sendo h a constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$) e ν a frequência do fóton. As características desta emissão são: mesma fase, direção e polarização entre as radiações indutoras e induzida. Nos esquemas da **Figura 5** temos as transições radioativas entre dois níveis de energia.

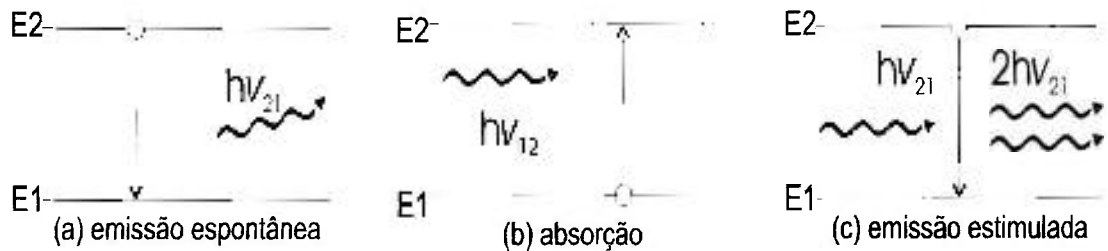


Figura 5: Transições radiativas entre dois níveis de energia. As flechas onduladas correspondem a fótons incidentes e emitidos.

No processo de emissão espontânea um átomo decai espontaneamente do estado excitado E_2 para o estado E_1 , emitindo um fóton de energia $h\nu_{21}$. O tempo característico de desexcitação dos átomos é chamado de duração de vida média. Quando este tempo é longo (na escala atômica), este estado é chamado de metaestável. A absorção é o processo contrário à emissão espontânea, e depende da presença de fótons com energia E_{21} . A emissão estimulada ocorre quando um fóton de energia E_{21} induz o decaimento de um átomo do nível E_2 para o nível E_1 de menor energia. Os dois processos descritos ocorrem simultaneamente em um meio dependendo do nível energético dos átomos.

Quando o meio está em equilíbrio termodinâmico, há mais átomos no estado E_1 do que no estado E_2 . No entanto esta situação pode ser revertida através da deposição de energia (por incidência de energia luminosa, por exemplo), de forma que o número de átomos excitados supere o de átomos no estado fundamental. Este procedimento é chamado bombeamento e gera uma inversão de população, ou seja, existência de um grande número de átomos no mesmo estado E_2 passíveis de sofrerem emissão estimulada.

O laser é uma fonte de radiação na qual um fóton emitido por um átomo excitado induz o decaimento de outros átomos, criando outros átomos indutores, levando a um aumento da amplitude do campo eletromagnético original. Portanto, para que a radiação

laser seja produzida, há a necessidade da existência de um grande número de átomos no estado excitado.

Desta forma, a primeira condição para que ocorra uma amplificação óptica é a existência de um meio laser ativo, ou seja, um conjunto de átomos, moléculas ou íons que emita radiação na parte “óptica” do espectro eletromagnético. Este meio laser pode ser um gás (por exemplo, He-Ne) ou um sólido (laser de estado sólido, ex. Nd:YAG). Em segundo lugar, é necessário que ocorra a inversão de população desse meio laser ativo. Isto é feito através de um “bombeamento óptico”, utilizando-se por exemplo, uma lâmpada *flash* de alta potência. Uma vez que os átomos estejam num mesmo estado excitado, ocorre uma verdadeira amplificação da luz por emissão de radiação estimulada, e as radiações indutora e induzida apresentam a mesma fase, direção e polarização. A **Figura 6** esquematiza as transições destes processos de bombeamento e desexcitação para um laser de três níveis.

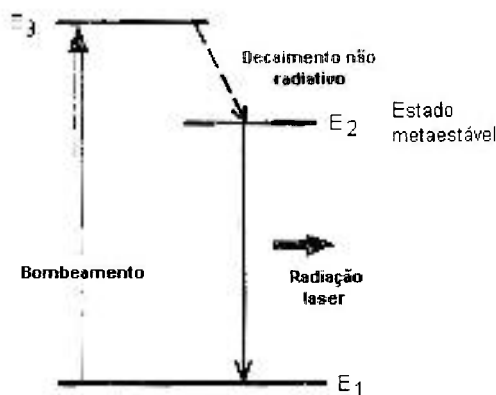


Figura 6: Esquema geral do processo de bombeamento de um laser de rubi

A outra condição necessária para a produção de um feixe laser é a existência de uma cavidade ressonante ou ressonador. Um esquema da estrutura básica do laser pode ser observado na **Figura 7**. Esta cavidade é constituída por dois espelhos situados perpendicularmente ao eixo do meio laser ativo, em cada uma das extremidades. Um destes espelhos é semi transparente, permitindo que parte da luz seja liberada. A radiação que permanece oscilante dentro da cavidade estimula o decaimento dos átomos que são excitados continuamente, produzindo o feixe liberado. A condição de ressonância de tal

cavidade é $L = n \lambda/2$, sendo L a distância entre os espelhos, n um número inteiro qualquer e λ o comprimento de onda da radiação emitida.

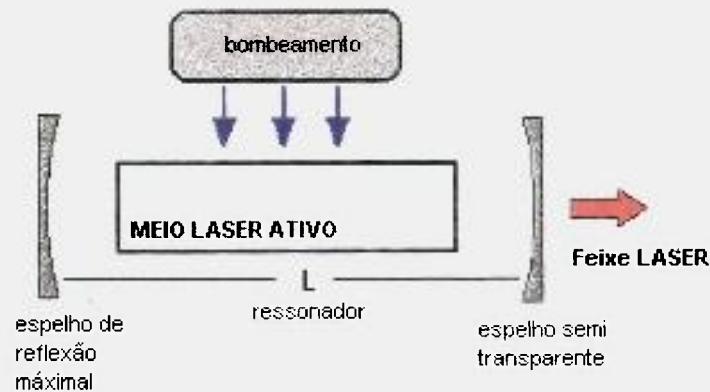


Figura 7: esquema básico de um laser.

Os lasers possuem dois modos de funcionamento, de acordo com a forma de bombeamento: modo contínuo e modo pulsado. Com relação ao comportamento temporal, podem ser classificados segundo seu regime de operação em: emissão contínua, emissão pulsada, emissão chaveada (*Q-switched*) e emissão acoplada (*mode locking*). No primeiro modo, o meio laser é excitado de forma contínua, emitindo radiação continuamente. No regime pulsado, o funcionamento é dirigido pelo modo de bombeamento, e os impulsos típicos destes lasers têm duração que variam de 1 μs a 10 ms. No modo *Q-switched* o bombeamento é efetuado para além do limiar de funcionamento, permitindo a emissão laser apenas quando o bombeamento alcança um nível suficiente. Produz-se desta forma, pulsos de alta intensidade (da ordem de mJ) e curta duração (da ordem de ns). No *mode locking* a existência de vários modos de oscilação com fases acopladas é utilizada na obtenção de pulsos de altíssima intensidade (da ordem de centenas de mJ) com duração em torno de picossegundos (10^{-12} s), correspondentes a feixes com intensidade em torno de 10 GW.

3.2 Laser na química analítica

O laser vem sendo largamente empregado na química analítica³⁹ como fonte de excitação dos átomos de materiais sólidos, líquidos ou gasosos, e ionização de materiais gasosos.

A **Tabela 2** apresenta um resumo contendo as diferentes aplicações do laser analítico, que pode ser acoplado em sistemas diversos, como absorção atômica (AA), espectrometria de massa ou emissão atômica com fonte de plasma, dentre outros. No esquema da **Figura 8** são apresentados os diferentes fenômenos que ocorrem quando um feixe laser de alta potência incide sobre um material.

Tabela 2: Diferentes usos do laser na química analítica, e seus princípios básicos

<i>Técnica analítica</i>	<i>Princípio básico</i>
<i>Absorção</i> ⁴⁰	Mede-se as bandas de absorção atômica e molecular ao se incidir um feixe laser em amostras em forma de aerossol
<i>Emissão</i> ⁴¹	Formação de plasma através da incidência do feixe laser em materiais sólidos, líquidos ou gasosos, medindo-se a intensidade de emissão de átomos ou íons
<i>Fluorescência</i> ⁴²	O laser é utilizado como fonte de ablação e excitação dos átomos em materiais sólidos e líquidos, medindo-se a radiação emitida quando este volta ao estado menos energético
<i>Ionização</i> ⁴³	Um feixe laser de alta intensidade é utilizado na ablação e ionização de elementos em materiais sólidos, sendo estes íons “contados”, por exemplo em um espectrômetro de massa por tempo de voo
<i>Ablação</i> ⁴⁴	Uso do laser para “arrancar” átomos, moléculas e fragmentos do alvo que são carregadas até uma fonte de ionização ou excitação, como por exemplo o ICP

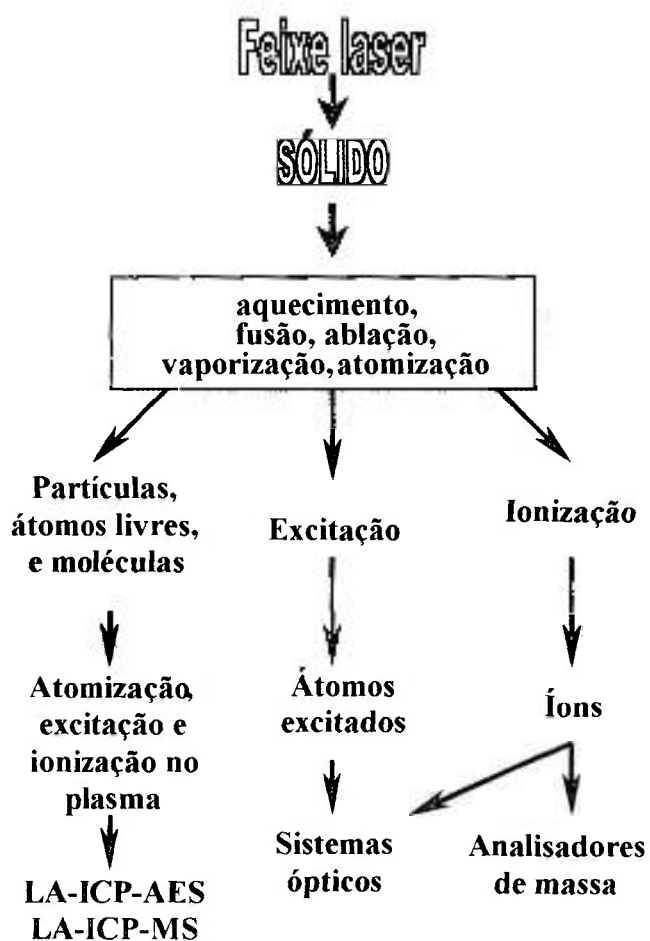


Figura 8: esquema da utilização do laser como fonte de ablação, excitação ou ionização dos elementos, permitindo que o sistema seja acoplado a diferentes equipamentos analíticos.

3.3 Interação laser – material

A incidência de um feixe de alta potência na superfície de uma material sólido opaco gera um dos fenômenos mais interessantes e de grande aplicabilidade da radiação laser. A absorção da radiação laser pela matéria provoca aquecimento superficial, mudança de fase, ejeção de partículas (átomos, moléculas, íons e fragmentos), formação de plasma (ionização do material) e ondas de choque⁴⁴, como esquematizado na **Figura 9**. Esta interação laser-material depende de uma série de fatores e seus mecanismos ainda não são totalmente compreendidos. Os parâmetros mais críticos desta interação são a densidade de potência (ou intensidade) e o comprimento de onda do feixe, e as propriedades termo ópticas da matriz.

Segundo Russo (1995), os dois fenômenos básicos que ocorrem são a vaporização e a ablação. A seguir cada um destes mecanismos é explicado em maiores detalhes.

1. Vaporização: este processo refere-se ao fenômeno térmico que ocorre durante a incidência do feixe, e torna-se predominante para pulsos com duração da ordem de microsegundos (μs) e intensidade em torno de 10^6 W cm^{-2} . A energia absorvida é rapidamente transformada em calor, o que provoca a vaporização. Apesar deste processo ser basicamente térmico, modelos termodinâmicos não são suficientes para descrevê-los por completo devido à curta duração do feixe e ao aquecimento localizado em um pequeno ponto, fazendo com que as propriedades térmicas e ópticas variem durante a interação. Portanto torna-se difícil prever a quantidade de massa retirada. A fusão de parte da superfície e fracionamento podem ocorrer em grau significativo, implicando em um enriquecimento dos elementos mais voláteis na fase de vapor.
2. Ablação: o fenômeno de ablação é predominante para feixes com alta densidade de potência ($\sim 10^9 \text{ W cm}^{-2}$), e duração da ordem de 10^{-9} segundos (ns). A superfície do material sofre um aquecimento instantâneo, ultrapassando sua temperatura de

vaporização através da absorção da energia do feixe em uma fração do tempo de duração do pulso, e antes que ocorra a vaporização do material mais superficial, o material das camadas inferiores atingem esta mesma temperatura, causando uma explosão. Este é um fenômeno não térmico, sendo que muitas vezes não se observa deposição de material fundido em torno da cavidade. Apesar do fracionamento neste processo de ablação ser desprezível, a formação de um plasma acima da superfície do material pode levar ao fenômeno de aquecimento – vaporização da superfície e consequente enriquecimento de materiais mais voláteis no “vapor” a ser introduzido no ICPMS.

Esta classificação é bastante simplificada, sendo aproximados os valores limites para este dois fenômenos. Para feixes com densidades de potência entre 10^6 e 10^9 W cm⁻², ocorre uma combinação destes dois mecanismos.

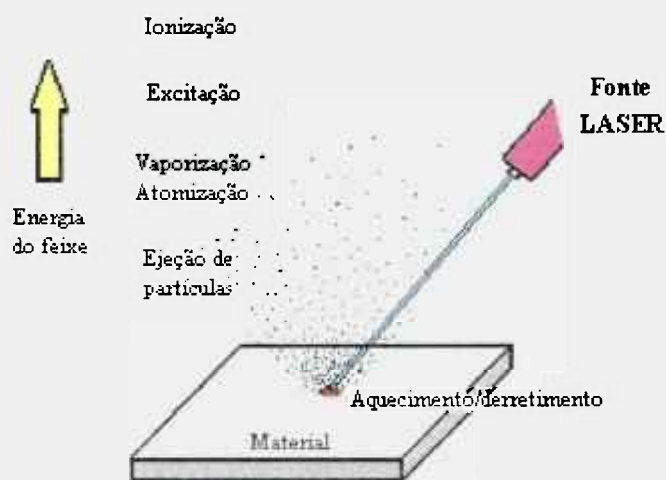


Figura 9: Esquema ilustrativo da ablação de uma material pelo feixe laser. Podem ocorrer neste processo a fusão da superfície atingida, a ejeção de partículas, a vaporização, excitação e ionização dos elementos, dependendo da energia do feixe incidente e das propriedades termo-ópticas do material.

Devido à complexidade destes mecanismos, torna-se praticamente impossível prever a quantidade de material ablada para uma amostra desconhecida, ou até mesmo se

este material manterá uma representação estequiométrica do sólido¹³. No entanto, sabe-se que quando o comprimento de onda do feixe é da região do ultravioleta, esta interação varia menos com as características da matriz analisada. Isto ocorre pois fótons com esta energia apresentam uma maior probabilidade de absorção pelos materiais, minimizando o efeito joule.

3.4 Vaporização por pulsos normais e Q-switched

O tipo de interação que ocorre entre o laser e o material depende, além das propriedades físicas da matriz, das características do feixe utilizado, sendo os parâmetros mais importantes a intensidade e o comprimento de onda do feixe. A energia que é absorvida pelo ponto alvo é dada pela relação:

$$E_{\text{absorvida}} = E_{\text{incidente}} - E_{\text{dissipada}}$$

sendo que a dissipação pode ocorrer, por exemplo, pela reflexão do feixe e condução ou absorção no interior do material.

Pulsos normais e *Q-switched* produzem diferentes tipos de vaporização. No primeiro caso, temos um pulso longo (da ordem de 10^{-3} s), de baixa intensidade, que ao incidir na superfície transferem energia ao material. O fator dominante da interação é a condutividade térmica, que faz com que boa parte da energia incidente seja dissipada através do material⁴⁵. Ao aumentarmos a intensidade, a condução térmica torna-se desprezível frente ao alto fluxo de energia incidente, e o calor latente de vaporização vai se tornando mais importante. A densidade de energia limite, que separa os dois tipos principais de vaporização para um pulso normal é dada por⁴⁵

$$F_c = 2L\rho\kappa^{1/2}t^{1/2}$$

sendo L = calor latente por unidade de massa

ρ = densidade

κ = difusividade térmica

t = tempo de duração do feixe

Quando o fluxo é maior que F_c o calor latente é o parâmetro crítico, e abaixo desse valor, vale a condutividade térmica. Este valor está tipicamente entre 10^6 e 10^7 W cm⁻².

Neste modelo, a presença de material na fase líquida foi desprezada, levando-se em conta que para materiais metálicos o calor latente de fusão (L_f) é muito menor que o de vaporização (L_v). No entanto esta aproximação deve ser vista de forma crítica, uma vez que experimentos mostram que em alguns casos a retirada de uma maior quantidade de material ocorre na forma líquida.

O tempo necessário para que o material superficial atinja a temperatura de vaporização t_v é dada por⁴⁵

$$t_v = 0,25 \pi (K \rho c / F^2) (T_v - T_0)^2$$

sendo K = condutividade térmica

ρ = densidade

c = calor específico por unidade de massa

F = fluxo do feixe laser

T_v = temperatura de vaporização do material

T_0 = temperatura inicial

Quando o material é exposto a um fluxo de energia constante começando a se vaporizar após um tempo t_v , considera-se um estado em equilíbrio e o volume de material retirada v_{ss} , é dada pela seguinte equação⁴⁵

$$v_{ss} = F / \rho [L_v + c (T_v - T_0)]$$

Esta aproximação leva em conta apenas a quantidade de material vaporizada, e vale para metais que apresentem baixa temperatura de fusão. Do contrário, deve ser levado em conta a ejeção de material na forma líquida.

Lasers *Q-switched* emitem feixes com intensidade superiores a 10^9 W cm⁻², e em contato com os materiais produzem fenômenos diferentes aos do regime anterior. Uma das características mais importantes é a formação de um plasma, resultante da ionização e excitação dos átomos ejetados pelo feixe laser de alta intensidade⁴⁵. As cavidades resultantes são bastante estreitas (diâmetro da ordem de μm), e em contraste ao uso de um pulso normal, a quantidade de material retirada é extremamente baixa. Em outras palavras,

CAPI TULO 5. A técnica de LA-ICP-MS 30

feixes de mesma energia de curta duração vaporizam muito menos material do que feixes de longa duração. Algumas considerações importantes deste regime são apresentados a seguir.

O pequeno volume de material vaporizado introduz fenômenos adicionais na interação laser-material. Este plasma formado possui uma velocidade de expansão, exercendo forte pressão sobre a superfície (ondas de choque), aumentando sua temperatura de fusão, além de absorver parte da energia incidente. Estudos minuciosos destes fenômenos envolvem dinâmica dos gases, mecanismos de absorção do plasma, processos de ionização térmica e re-radiação de energia pelo plasma, sendo extremamente complexos.

Basicamente o laser incide na superfície, vaporiza e ioniza um pequeno volume de material que é ejetado a uma velocidade super sônica; este plasma exerce pressão sobre a superfície, aumenta sua temperatura de fusão, se aquece ao absorver parte do feixe incidente, re-transmitindo este calor ao ponto alvo⁴⁵. No entanto, devido à alta complexidade destes mecanismos, a maioria dos modelos considera o plasma transparente; a termodinâmica não é mais suficiente para prever a quantidade de material que será vaporizada pelo feixe. De fato não há ainda um modelo que descreva e calcule com segurança o volume de material que será vaporizado por um feixe de altíssima potência ($>10^9$ W cm⁻²) ao incidir em um material qualquer.

Além das ondas de choque causadas pelo recuo resultante da ejeção de material da superfície, outra fonte de ondas de choque é o chamado efeito termodinâmico: a absorção de radiação laser pela camada superficial causa aumento de energia interna e consequente expansão térmica⁴⁵. Se esta expansão é suficientemente lenta, o calor é dissipado através do material. No entanto, no regime em questão, não há tempo para que esta energia seja dissipada, e a expansão repentina que ocorre próximo ao ponto alvejado exerce uma grande pressão sobre o material adjacente. Dependendo da intensidade do feixe e elasticidade do material, estes efeitos podem causar fraturas na superfície da amostra.

Para a técnica analítica utilizada neste trabalho, é importante antes de tudo, que o vapor a ser introduzido no ICP-MS seja homogêneo e representativo. Ou seja, as partículas devem ter basicamente o mesmo tamanho, e não deve ocorrer o chamado fracionamento ou enriquecimento de um ou mais elementos na fase de vapor. Este último item será abordado a seguir.

3.5 Fracionamento e comparação do laser IR e UV

O fracionamento é o fenômeno que altera a quantidade relativa entre os elementos, sendo uma das principais dificuldades relacionadas à técnica de ablação a laser⁴⁶.

A princípio, este fenômeno pode ocorrer durante a ablação, no processo de transporte do material ablado até o ICP, ou mesmo dentro do ICP, no processo de dissociação-atomização-ionização⁴⁷. No entanto, o fracionamento durante a interação laser-material é a mais crítica, pois há evidências de que os elementos mais voláteis sofrem um enriquecimento na fase de vapor. Este problema pode ser minimizado, otimizando-se os parâmetros como comprimento de onda, tempo de duração e intensidade do feixe.

Em dois trabalhos recentes é possível verificar as vantagens dos sistemas que operam na região do UV sobre os sistemas IR: Mao et al.¹³ verificaram a dependência da quantidade de material ablada e o nível de fracionamento com o comprimento de onda e duração do feixe, utilizando um KrF excimer laser (248 nm e 30 ns) e um laser de Nd:YAG (1 064, 532 e 266 nm e 3 ns e 35 ps). Concluíram que feixes mais curtos que operam na faixa do UV são mais eficientes na remoção de material, fornecendo uma maior sensibilidade. Com relação ao fracionamento, verificou-se que densidades de energia da ordem de GW cm^{-2} (10^9 W cm^{-2}) provocam fenômenos não térmicos, minimizando, ou até mesmo anulando estes efeitos.

Alexander et al.⁴⁸ estudaram a interação laser material utilizando feixes laser nos diversos comprimentos de onda (IR, G e UV) com pulsos de duração de 0,7 ns. Os autores verificaram uma forte dependência da precisão dos resultados obtidos, índice de fracionamento ou efeito matriz, volume de material ablado e tamanho das partículas ejetadas com o comprimento de onda e duração do feixe. Em todos os aspectos os sistemas UV foram indiscutivelmente superiores aos sistemas IR. A precisão dos resultados passou de uma faixa de 40% para 5 a 10%, a sensibilidade alcançada foi cerca de 60 vezes superior¹³ e o nível de fracionamento foi praticamente nulo. Segundo os autores, a melhora na estabilidade de sinal está claramente relacionada à eficiência na ablação: o feixe UV produz quase que na totalidade, partículas menores que 0,7 μm enquanto que o feixe IR

partículas maiores que este valor, o que dificulta o processo de atomização – ionização no plasma além de diminuir a eficiência no transporte.

Uma maneira de se identificar os grupos de elementos com comportamentos similares faz uso da análise de *cluster*⁴⁹. Este procedimento pode ser adotado também como metodologia para escolha dos padrões internos de uma análise.

O trabalho de Figg e Kahr⁵⁰ faz uma comparação dos efeitos do fracionamento com as diferentes frequências e intensidades do laser Nd:YAG (1064, 532 e 266 nm) em materiais vítreos. O Zr foi utilizado como padrão interno. Em uma análise sem fracionamento, a razão (sinal elemento)/(sinal Zr) deveria permanecer constante nas diversas condições experimentais. No entanto, dependendo das condições utilizadas, houve enriquecimento de alguns elementos de até 200% em relação ao Zr. Os elementos foram separados em dois grupos (para lasers IR e G):

- Ba, Ce, Nd, La e Al, que se comportam de maneira similar ao Zr
- Si, Ru, Ni, Na e Fe, que possuem comportamento diferente ao Zr

Várias propriedades físicas dos diferentes óxidos foram estudadas para tentar explicar este comportamento, como temperatura de fusão, de vaporização e valor do primeiro potencial de ionização. O único parâmetro que apresentou alguma correlação foi a temperatura de fusão dos óxidos. Com relação ao laser operando na frequência de 266 nm, o fenômeno de fracionamento não foi observado para as diferentes energias utilizadas, ou seja, a razão (analito/Zr) foi praticamente constante.

O que estes trabalhos mostram é que apesar da complexidade deste mecanismo, para lasers operando na faixa do ultravioleta, os efeitos de fracionamento no processo de ablação será menos crítico do que ao se utilizar sistemas IR. Esta é uma observação importante para o escopo deste trabalho, uma vez que o sistema laser utilizado opera na faixa do UV.

CAPÍTULO 4: Problemas abordados

4.1 Figuras de mérito do sistema

Entende-se como figuras de mérito as características fundamentais do método que fornecem base para a seleção de uma metodologia apropriada para uma finalidade específica, ou seja, são parâmetros que fornecem informações sobre a capacidade do método na produção de resultados. São eles: estabilidade de sinal, sensibilidade e limite de detecção e repetibilidade.

A sensibilidade refere-se o sinal fornecido pelo equipamento por unidade de concentração, e o limite de detecção é definido como a concentração mínima ou o menor sinal do analito, que pode ser diferenciado com 95% de confiança do sinal do branco⁵¹. Neste trabalho, seguindo as recomendações da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry* - 1995) para uma distribuição normal, o limite de detecção foi definido como sendo 3 vezes a medida do desvio padrão do branco⁵².

A repetibilidade ainda segundo a IUPAC, é definida como o desvio padrão entre resultados obtidos para vários experimentos independentes, utilizando-se a mesma técnica, o mesmo equipamento no mesmo laboratório, realizados pelo mesmo operador em um curto espaço de tempo. A reprodutibilidade refere-se ao desvio padrão entre valores obtidos em experimentos independentes, em condições similares, ou seja, mesmo método, equipamento similar, laboratórios e operadores diferentes. Portanto ao longo deste trabalho a repetibilidade do sistema e do método serão avaliados.

4.2 Formação de Interferentes

As interferências que ocorrem nos espectrômetros de massa com fonte de plasma podem ser enquadrados em dois grandes grupos: espectrais e não espectrais (efeito matriz).

As interferências espectrais são causadas por íons atômicos ou moleculares que apresentam a mesma razão massa/carga do analito, podendo ser devido à sobreposição de isótopos de diferentes elementos ou sobreposição de íons poliatômicos.

As principais causas da presença de íons poliatômicos são as reações de recombinação que ocorrem entre os íons quando estes deixam a região mais quente do plasma, e a não atomização das moléculas pelo plasma, o que ocorre principalmente para óxidos refratários.

As interferências espectrais podem ser divididas em: interferências isobáricas, íons poliatômicos, óxidos refratários e íons dupla carga. A intensidade de formação destes interferentes depende basicamente da concentração do elemento interferente na amostra (o que o torna crítico quando o interferente é um elemento da matriz), de seu potencial de ionização (no caso de íons dupla carga) e da estabilidade do íon poliatômico formado.

Na prática estes problemas podem ser minimizados ajustando-se os parâmetros de operação do plasma ou utilizando-se outros métodos de preparo das amostras, tais como o uso de ácidos alternativos, realização de separação química (pré concentração ou remoção da matriz) ou mesmo as análises via seca, que eliminam o uso de reagentes. Outra alternativa é o uso de espectrômetros com maior resolução, que podem separar duas espécies com uma resolução $m/\Delta m$ de até 10 000, resolvendo grande parte dos problemas.

O efeito matriz ou interferências não espectrais caracterizam-se pela supressão ou aumento do sinal do analito. Isto ocorre quando elementos da matriz exercem influências sobre os mecanismos de transporte, ionização ou extração de íons. Além disso, a matriz influencia diretamente na temperatura de equilíbrio do plasma, e conseqüentemente nos processos de atomização – excitação – ionização dos elementos. Estes problemas podem

ser evitados com métodos de separação química ou minimizados com o uso de um padrão interno.

A seguir cada um destes tópicos será explicado mais detalhadamente.

4.2.1 Interferências isobáricas

Este tipo de sobreposição ocorre quando dois elementos possuem isótopos com massas muito próximas, como por exemplo ^{58}Ni e ^{58}Fe , cujas massa são 57,93535 e 57,93328 unidades de massa atômica, respectivamente.

As interferências isobáricas são as que exigem maior resolução e normalmente os isótopos não podem ser separados nem mesmo pelos sistemas de dupla focalização. No entanto, como são bem caracterizadas, e a maioria dos elementos possui mais de um isótopo, pode ser evitada escolhendo-se isótopos livre destes interferentes.

4.2.2 Formação de íons poliatômicos

Os íons poliatômicos são formados quando dois isótopos se combinam, por exemplo $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, e devem ser tratados com maior cuidado. São produtos de reações de colisão que ocorrem na entrada da interface (região próxima ao orifício do sampler cone) quando os íons já deixaram a região mais quente do plasma ou da atomização incompleta de alguns compostos.

O grau de formação destes interferentes depende de vários fatores: geometria de extração dos íons, parâmetros de operação do plasma e do sistema de introdução de amostras, da natureza do ácido e principalmente da matriz analisada⁵³. Na prática, os efeitos destes interferentes podem ser minimizados estudando-se os métodos de preparo mais adequados. O uso de espectrômetros de massa com maior resolução solucionam muitos destes problemas, como por exemplo o ^{56}Fe do composto $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, que necessitam resolução em torno de 2 500. No caso do interferente citado acima $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, é necessário uma resolução de 7 775 para separá-lo do isótopo de As^+ .

Para análises via úmida os interferentes poliatômicos mais críticos são óxidos e hidróxidos, pela alta concentração de H^+ e OH^- no plasma. Na via seca estes problemas tornam-se desprezíveis, representando uma grande vantagem em análise de traços.

4.2.3 Óxidos refratários

Embora os íons poliatômicos representem a classe mais problemática de interferentes, os óxidos refratários podem ter um grau significativo dependendo da matriz analisada. Estes interferentes podem ser resultado de uma dissociação incompleta da matriz ou da recombinação no plasma, e as espécies mais comuns são os monóxidos. A correção para estes interferentes é realizada através do estudo da razão MO^+/M^+ , que deve ser constante e é normalmente dada em percentual. Em geral, o grau de formação de óxidos não excede 1,5%, mas pode variar com os parâmetros utilizados (fluxos de gás e potência da rádio frequência).

Como exemplo podemos citar os dados obtidos por Moens et al.⁶. Com um espectrômetro similar ao utilizado neste trabalho (Element, Finnigan MAT.) Moens et al. obtiveram para a razão BaO^+/Ba^+ o valor de 0,12%, utilizando-se soluções padrão (as condições experimentais foram ajustadas de modo a se obter máxima sensibilidade para o elemento de interesse).

4.2.4 Íons duplamente ionizados

Embora a maior parte dos íons produzidos no plasma sejam monovalentes, dependendo da energia necessária para a segunda ionização dos átomos, alguns íons bivalentes podem ser formados. A interferência devido a esta dupla ionização será no elemento da massa $M^{++}/2$. Os elementos que terão um grau significativo de formação de íons dupla carga, serão aqueles cuja energia de ionização para o segundo elétron é menor do que a primeira energia de ionização do Ar. São basicamente alcalinos terrosos, alguns metais de transição e alguns terras raras. Novamente o grau de formação destes interferentes dependerá das condições utilizadas, uma vez que o fluxo de gás e a potência da RF podem alterar a temperatura do plasma. Um outro aspecto que deve ser observado é a supressão de sinal do analito quando o grau de formação do íon M^{++} é grande. Em geral a formação destes interferentes não excede 1%, sendo normalmente desprezível frente à formação de íons poliatômicos.

No trabalho de Moens et al.⁶ determinou-se o grau de formação de íons dupla carga para o bário. A razão Ba^{2+}/Ba^+ foi de 0,95%. Ainda segundo o autor, este valor foi bastante inferior aos obtidos com os ICP-MS quadrupolo, que se encontram na faixa de 2 a 3%.

4.2.5 Efeito matriz

O efeito matriz caracteriza-se pela supressão ou aumento de sinal do analito que ocorre em função da alta concentração de alguns elementos presentes na matriz analisada.

Estes efeitos tornam-se mais críticos ao se trabalhar com uma matriz orgânica ou com solventes orgânicos, devido à alta energia necessária para se quebrar moléculas, como por exemplo moléculas de carbono, C_2 . Desta forma a matriz pode alterar as condições de equilíbrio do plasma, interferindo no processo de atomização/ionização e grau de formação de íons poliatômicos. Além destes efeitos, a matriz pode exercer influência também nos processos de transporte e extração dos íons. Para o ICP-MS estes efeitos são bastante significativos, provavelmente devido aos processos de extração dos íons e de focalização do feixe.

Apesar da complexidade destes efeitos, algumas importantes observações experimentais foram apresentadas por Sakata e Kawabata⁵³:

1. Matrizes constituídos por elementos com baixo potencial de ionização são bastante problemáticos, por competirem com os outros elementos na formação de íons, principalmente quando o analito apresenta alto potencial de ionização;
2. As condições de operação do plasma podem influenciar fortemente na magnitude destes problemas, e parâmetros como potência da rádio frequência (RF) e fluxo do gás auxiliar podem ser ajustados de modo a se atingir uma condição de equilíbrio no plasma, otimizando a intensidade de sinal dos elementos de interesse e minimizando os efeitos causados pela matriz;
3. O efeito matriz depende mais da quantidade total do elemento da matriz introduzida no plasma, do que da razão molar (analito / matriz). Portanto seus efeitos podem ser reduzidos através da diluição da amostra.

Apesar de muito discutidos na literatura, não existe ainda um consenso sobre estes mecanismos. Um bom modelo para se explicar o comportamento de sinal em função da

matriz analisada foi desenvolvido no trabalho de Vanhaecke et al.⁵⁴. Segundo o autor, todo nuclídeo possui uma região no plasma onde a concentração de M^+ é máxima. Esta posição é uma função da massa do analito e depende diretamente dos parâmetros experimentais, principalmente do fluxo de gás nebulizador, e da temperatura do plasma. Deslocando-se esta zona de máxima densidade, pode-se aumentar ou diminuir a sensibilidade de sinal para o analito.

No caso de análises via úmida, existem vários métodos que podem ser utilizados afim de se minimizar estes problemas:

- efetuando-se a separação dos analitos da matriz utilizando-se por exemplo, a precipitação ou extração por solventes.
- diluição isotópica
- uso de padrão interno – uso do sinal de um elemento adicionado à solução, em concentração conhecida, como referência. Este procedimento corrige também o *drift* do aparelho, e têm se mostrado bastante eficientes em compensar a supressão de sinal pela matriz. O(s) padrão(ões) interno(s) deve(m) ser um elemento com massa e energia de ionização próximas à do(s) analito(s).

Nas análises via laser, os procedimentos acima não podem ser adotados. Para evitar que o efeito da matriz introduza erros no resultado final, torna-se necessário utilizar como padrões de comparação nos procedimentos de quantificação, matrizes similares às da amostra.

4.3 Uso de padrão interno

O padrão interno (PI) é um elemento cuja concentração é conhecida, sendo utilizado para melhorar a precisão e exatidão dos resultados obtidos⁵⁵. O uso do PI baseia-se num princípio bastante simples que é a normalização do sinal entre elementos (analito e PI) com comportamentos similares em todas as etapas do processo analítico.

O procedimento de uso do PI nas análises via úmida consiste na adição de um ou mais elementos de massa atômica e energia de ionização similares às do analito, nas soluções padrão e nas amostras, em concentrações próximas aos dos elementos analisados. Nestes casos o PI é utilizado para corrigir flutuações sistemáticas e também o efeito da matriz, que causa uma diminuição da sensibilidade com o tempo.

Nas análises via laser o mesmo procedimento não pode ser adotado, uma vez que os materiais encontram-se na forma sólida. Nestes casos, escolhe-se um elemento de concentração conhecida nos padrões e nas amostras (fornecida no certificado ou determinada através do uso de uma segunda técnica), sendo normalmente um isótopo menos abundante de um elemento da matriz.

Outra singularidade para análises via laser é que o sinal gerado é transiente⁵⁶ devido ao caráter pulsado do laser que faz com que a introdução de material no plasma não seja homogênea. Consequentemente, a precisão que usualmente varia de 2 a 10% para a maior parte das análises via úmida, pode ultrapassar os 50% para o LA. Neste caso o padrão interno passa a ser utilizado basicamente na correção da variação do volume de material introduzido com o tempo. Esta característica faz com que a escolha do PI não dependa a princípio da similaridade entre os elementos, e uma vez que não haja fracionamento entre os analitos e o elemento escolhido, este poderá ser utilizado nos procedimentos de normalização.

4.4 Curvas Analíticas e Uso de Materiais de Referência

Na química analítica a calibração corresponde à obtenção da relação matemática entre o sinal medido e a concentração do analito.

Na prática o padrão de comportamento do sinal em função da concentração é determinada utilizando-se soluções padrão dos elementos de interesse.

Nos casos mais simples, a relação entre o parâmetro medido e a concentração obedece uma função linear. No entanto, dependendo da técnica utilizada ou da faixa de concentração em que se trabalha, a curva pode ser ajustada por funções não lineares (por exemplo, quadráticas) ou apresentar uma quebra de linearidade. Neste último caso, a inclinação da reta torna-se uma função da faixa de concentração.

No caso da espectrometria de massa com fonte de plasma, as curvas de calibração são lineares em uma faixa de até 7 a 9 ordens de magnitude⁶. No entanto, quando se trabalha com concentrações próximas ao limite de detecção do sistema a curva pode perder sua linearidade como consequência do baixo número de contagens resultantes⁵⁷. Nestes casos, uma avaliação cuidadosa da qualidade do ajuste deve ser realizada afim de se verificar a capacidade da nova metodologia na produção de resultados confiáveis na faixa de concentração em questão.

O coeficiente de correlação (r) é frequentemente utilizado como parâmetro na avaliação da qualidade do ajuste, no entanto este procedimento é considerado inadequado por muitos autores⁵⁸ sendo fortemente desencorajado pelo *Analytical Method Committee*, da *Royal Society of Chemistry*, Londres⁵⁹. Segundo estes autores, testes de linearidade, ou mais precisamente de perda de linearidade, devem ser realizados com base na análise de variância, ou análise de resíduos.

A variância de um resultado é o quadrado do seu desvio padrão, e o resíduo, a diferença entre o valor medido e valor estimado pela curva. Em um ajuste linear ideal estes parâmetros não devem variar no intervalo de concentração considerado.

Quando se trabalha em uma faixa de concentração maior do que a recomendada (no caso do ICP-MS, várias ordens de magnitude), este comportamento não é observado, e estes parâmetros tornam-se uma função da concentração. Quando isto ocorre, recomenda-se o uso da regressão linear ponderada, que leva em conta a precisão dos dados na obtenção da função de correlação^{60,57}.

Alguns pontos devem ser cuidadosamente avaliados antes de se iniciar uma análise para assegurar a obtenção de resultados com boa exatidão e precisão^{61,62}:

- a faixa de concentração do analito na amostra deve ser estimada previamente. O intuito deste procedimento é utilizar uma curva de calibração na faixa de trabalho, minimizando a introdução de eventuais erros sistemáticos, evitando a ocorrência de variâncias heterogêneas ao longo da curva;
- o número de padrões utilizados⁶³ é um ponto de fundamental importância na obtenção de resultados confiáveis. Quando se trabalha com um número suficiente de padrões (em torno de 5), torna-se possível identificar *outliers* ou perda na qualidade do ajuste;
- os efeitos da matriz analisada, evitando a obtenção de resultados inexatos em função da supressão ou aumento de sinal do analito;

No aspecto da calibração, as análises via úmida apresentam uma grande vantagem sobre as técnicas de análise direta, pois as soluções padrão são facilmente produzidas em qualquer faixa de concentração. Para análises via laser, a realização de análises quantitativas depende na maioria dos casos, da pré existência de materiais certificados com propriedades físicas similares às da amostra.

Um material de referência, segundo o *International Guide to Quality in Analytical Chemistry* (1995)⁶⁴, é definido como um material ou substância com propriedades suficientemente homogêneas e bem estabelecidas para ser utilizada na calibração de equipamentos, estabelecimento de métodos de medidas e determinação de valores em materiais.

Ainda segundo o mesmo guia, um material certificado é um material que possui propriedades certificadas por procedimentos cuja rastreabilidade é estabelecida, sendo cada valor apresentado com sua respectiva incerteza e nível de confiança.

O material certificado mais largamente utilizado nas análises com laser são os 4 padrões de vidro disponíveis do *National Institute of Standard and Technology* - NIST (ANEXO 2). Estes materiais são vidros de silicato tendo como composição básica: 72% SiO₂, 12% CaO, 14% Na₂O e 2% Al₂O₃. Os 61 outros elementos de menor concentração foram adicionados no processo de síntese nas seguintes concentrações 500, 50, 1 e 0,02 µg g⁻¹. Estes elementos foram incorporados na matriz em função de suas propriedades químicas e físicas. Apesar de poucos deles serem efetivamente certificados, principalmente nos padrões NIST614 e 616, que apresentam menor concentração, estes materiais são extremamente úteis nas avaliações iniciais de um sistema que utiliza um laser analítico, apresentando homogeneidade melhor que 1%. Diversos trabalhos encontrados na literatura introduzem valores de referência para a concentração de quase todos os elementos, principalmente para os materiais NIST611 e 612.

Um estudo da linearidade e qualidade de ajuste na faixa de concentração considerada (de centésimos a centenas de µg g⁻¹) é dificultada pelo baixo número de padrões disponíveis. No entanto, considerando-se que para ICP-MS de dupla focalização a linearidade se mantém em até 9 ordens de magnitude, a quantificação pode ser realizada, devendo ser dada especial atenção ao se trabalhar com concentrações próximas ao limite inferior da curva.

CAPÍTULO 5: Materiais e Métodos

5.1 Equipamentos Utilizados

Os equipamentos utilizados neste trabalho são o espectrômetro de massa de dupla focalização com fonte de plasma induzido (HR-ICPMS), Element, Finnigan MAT. (Bremen, Alemanha), e o laser de Nd:YAG, operando na faixa do ultra violeta (266 nm), LUV, Gen 3, Merchantek.

Este espectrômetro pode ser operado em três resoluções distintas: 300, 3000 e 10000, e sua configuração básica está representada na **Figura 4**, *Capítulo 2*. Os cones amostrador e *skimmer* utilizados foram os de Ni.

O laser utilizado neste trabalho é um laser de neodímio, operando na frequência quadruplicada de 266 nm. O diâmetro nominal do feixe, denominado de *spot size* (ss) tem uma escala linear de variação de 1 a 10, (de 5 a 400 micrômetros aproximadamente). A frequência pode ser ajustada de 1 a 20 Hz e o controle da energia liberada é realizada através de um parâmetro denominado PFN, podendo ser variado de 0,01 a 4,0 mJ, com intervalos definidos. O tempo de duração do feixe é de 4 ns. Na **Tabela 3** estes parâmetros encontram-se resumidos. A densidade de energia é praticamente constante ao longo da direção radial do feixe (perfil “*Top Hat*”), o que permite ablações mais homogêneas (normalmente este perfil tem a forma de uma gaussiana: modo TEM₀₀).

Tabela 3: parâmetros operacionais do laser para o equipamento LUV Gen3

<i>Variável</i>	<i>Diâmetro</i>	<i>Potência</i>	<i>Frequência</i>
Controle nominal no equipamento	“spot size” de 1 a 10 em uma escala linear	PFN _i de 5 a 100%, com intervalo de 5%	de 1 a 20 Hz, com intervalo de 1 Hz
Valor do parâmetro real	Diâmetro da cavidade entre 5 e 350 µm	de 0,01 mJ a 4,0 mJ	de 1 a 20 Hz

O sistema possui uma câmera CCD que permite uma visualização da superfície das amostras pelo monitor do microcomputador, com um aumento de 100 ou 400 vezes. O posicionamento da célula de ablação ou porta amostras também é controlado pelo microcomputador do aparelho, podendo ser movido nas direções x, y e z, sendo que o foco do laser e da câmera são coincidentes.

O parâmetro crítico na geometria do sistema laser é o desenho e o tamanho do porta amostra, onde ocorre a vaporização do material pelo feixe. Para otimizar a sensibilidade de sinal no ICP-MS é necessário que o porta amostras apresente:

- volume mínimo, para que a densidade do material vaporizado seja alta
- distância mínima entre o porta amostra e o ICP, para que as perdas ao longo do tubo transportador sejam minimizadas

Outra característica importante é a direção do fluxo de gás transportador dentro da célula, afim de se conseguir uma boa estabilidade de sinal.

O porta amostras deste sistema possui a forma cilíndrica como mostra a **Figura 10**, com um volume interno em torno de 50 cm³. O tubo de gás transportador que vai do porta amostras até o ICP possui aproximadamente 1,0 m.

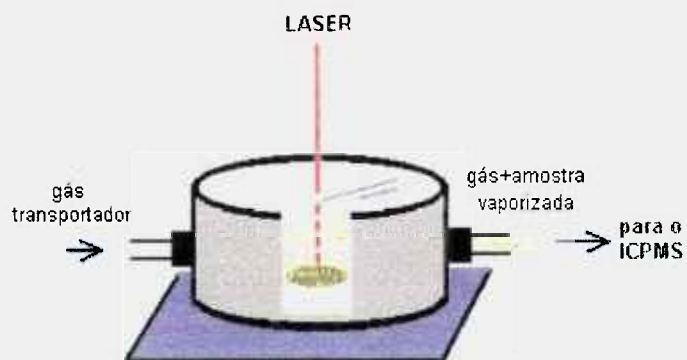


Figura 10: esquema básico do porta amostras utilizado neste trabalho.

A avaliação das cavidades produzidas pelo laser com relação à morfologia (diâmetro, profundidade, repetibilidade e deposição de material fundido) foi realizada utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura do Departamento de Metalurgia do IPEN, série XL30, Philips e o rugosímetro Alfa Step 200, Tencor, do Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

5.2 Materiais Utilizados

1. Padrões de vidro do NIST: constituídos basicamente de SiO_2 (72%), CaO (12%), Na_2O (14%) e Al_2O_3 (2%), dopados com 61 elementos.
2. Materiais geológicos de referência pré concentrados pela técnica de *fire assay* ou fusão coletora, utilizando o NiS: UMT1 e WPR1, da CANMET, Canadá.
3. Amostra de pirita (FeS_2)
4. Amostra de vidro de béquer
5. Amostra de material cerâmico (alumina)
6. Cristal laser fluoreto Nd:GLF, sintetizado no Departamento de Material Opto Eletrônico do IPEN.

Obs. Os certificado para os materiais listados nos itens 1 e 2 estão apresentado em anexo no final da dissertação (ANEXO 2)

5.3 Organização Experimental do Trabalho

Para facilitar a compreensão do trabalho, serão apresentados a seguir as diferentes etapas e a sequência geral dos experimentos realizados:

(a) caracterização do sistema laser

- garantir a estabilidade do sistema laser através do estudo da morfologia e repetibilidade das cavidades produzidas nos materiais;
- verificar a linearidade do sistema na produção das cavidades;

(b) caracterização do sistema LA-HR-ICPMS, estudo das figuras de mérito

- avaliação do sinal nas diferentes condições experimentais com o objetivo de se determinar a influência de cada variável do laser na obtenção de um sinal estável: otimização das condições experimentais;
- estabilidade do sistema a curto prazo, que consiste nos estudos de estabilidade do laser na produção das cavidades e estabilidade do sinal no acoplamento;

(c) análise quantitativa de materiais de referência (vidros e botões de NiS)

- otimização dos parâmetros experimentais;
- determinação da sensibilidade e limite de detecção;
- desenvolvimento da metodologia de calibração;
- apresentação dos resultados analíticos;

CAPÍTULO 6: Estudos Iniciais

6.1 Estudo morfológico das cavidades produzidas pelo laser

A morfologia das cavidades produzidas em um processo de ablação é um forte indicativo do tipo de interação entre o feixe e o material. Para se obter um sinal estável no ICP-MS é necessário primeiramente, que a ablação seja uniforme. Isto implica em um processo onde a quantidade de material introduzida seja constante e homogênea (mesma densidade de partículas de tamanho similares). O ideal é que o feixe laser “arranque” um volume fixo de material a cada tiro e que o processo térmico de fusão do material seja mínimo, afim de se evitar o fenômeno de fracionamento.

Foram avaliados nestes estudos a ocorrência da deposição de material fundido, a homogeneidade e a geometria da cavidade e a presença de partículas na superfície do material. Estas características podem e provavelmente variam de uma matriz para outra, sendo parte importante no processo de otimização dos parâmetros experimentais.

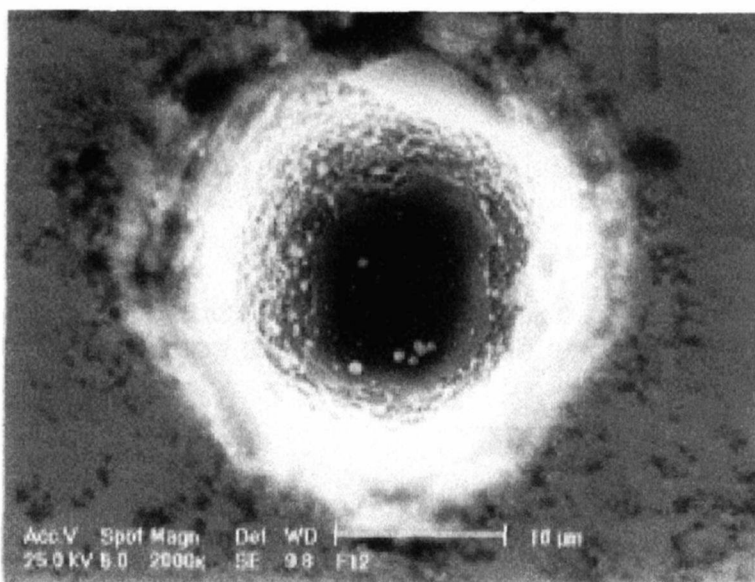
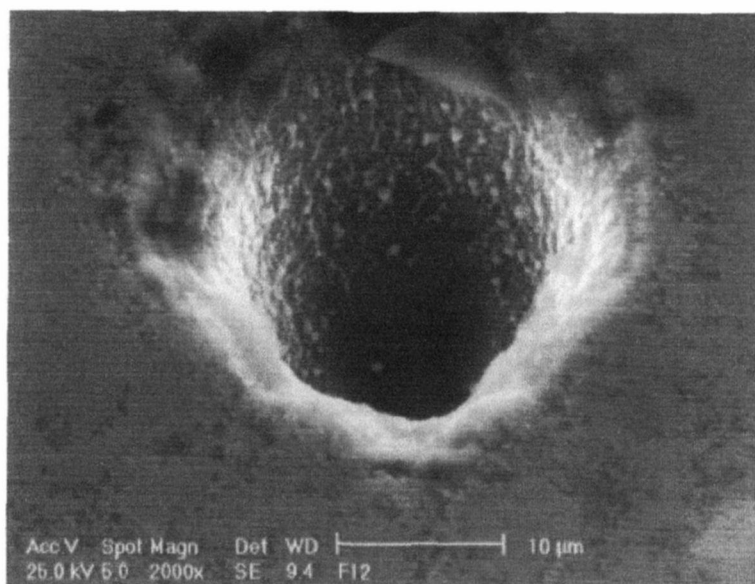
Um outro objetivo desta parte do trabalho é a verificação da repetibilidade das cavidades produzidas pelos feixes emitidos. Foi avaliado também a dependência do diâmetro das cavidades produzidas em função do diâmetro nominal (*spot size*) e da energia do feixe laser incidente.

As observações e fotografias apresentadas a seguir foram obtidas no microscópio de varredura. As amostras não condutoras (todas, exceto o NiS e pirita) foram previamente recobertas com ouro.

6.1.1 Avaliação Geral

Inicialmente, realizou-se dezenas de sequências de “tiros” com o laser nas mais diversas condições, nos diferentes materiais, afim de se observar o tipo de cavidade produzida. Neste simples experimento foi possível notar as diferenças existentes nos processos de ablação entre os materiais utilizados.

No caso de materiais cerâmicos ou da amostra de pirita não houve, praticamente deposição de material fundido. É o que podemos observar nas fotos das **Figuras 11a e 11b**, para a pirita. A intensidade estimada do feixe utilizado foi em torno de $5,7 \cdot 10^9$ W cm⁻². Pode-se observar também a existência de algumas “partículas” com diâmetro da ordens de μm no interior e nas paredes da cavidade. As cavidades obtidas para este material se mostraram bastante homogêneas independente das condições utilizadas.



Figuras 11a e 11b: imagens de uma cavidade produzida na matriz de pirita nas seguintes condições: energia de 0,58 mJ, frequência de 20 Hz, tempo de ablação 5 s (total de 100 tiros) e $ss = 1$. A figura 11b mostra a mesma cavidade vista de cima.

Na **Figura 12** observa-se uma cavidade obtida na superfície da alumina. A intensidade do feixe aplicado a este material foi de aproximadamente $3,9 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$ (intensidade máxima do sistema utilizado). Mesmo com esta altíssima potência não há indícios de fusão do material.

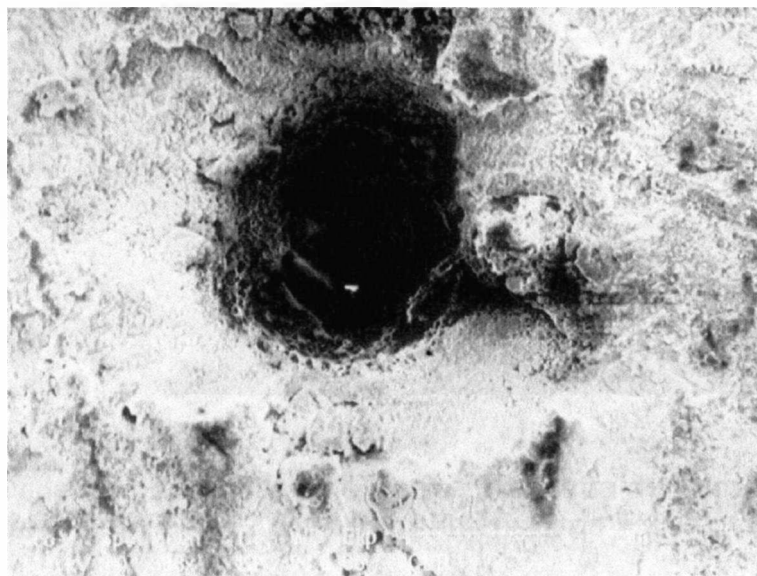


Figura 12: cavidade produzida em material cerâmico nas seguintes condições – energia de 4,0 mJ, frequência de 20 Hz, tempo de ablação de 30 s (600 tiros) e diâmetro ss = 1.

Para a amostra de vidro de béquer, o comportamento observado foi bastante diferente. Uma visualização grosseira da região ablada – **Figura 13a**, mostra que uma grande área em torno daquela atingida diretamente pelo feixe foi afetada, provavelmente pelo seu aquecimento. Observa-se também na **Figura 13b**, a deposição de partículas na superfície. A ejeção de partículas foi observada também durante a realização destes experimentos, pela câmera CCD do sistema laser. Apesar da homogeneidade das cavidades obtidas nestas condições, estes estudos indicam que condições extremas podem levar à introdução de partículas maiores que o recomendado⁴⁸. Portanto, torna-se necessário verificar se nestas condições é possível obter-se um sinal com boa estabilidade.

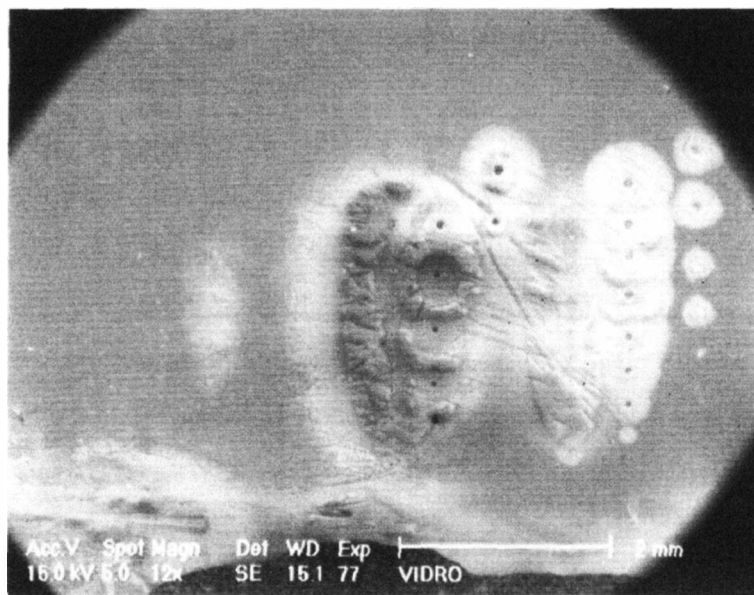


Figura 13a: cavidades produzidas pelo laser em amostra de vidro de béquer, com feixes de energia entre 2,5 e 4,0 mJ (intensidade $> 2 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$).



Figura 13b: Cavidade em vidro de béquer obtida nas seguintes condições: E = 4,0 mJ, frequência de 20 Hz e tempo de ablação 5 s (total de tiros = 100).

Uma observação que pode ser feita diz respeito à geometria das partículas depositadas na superfície da pirita e do vidro. No primeiro caso, as partículas têm a forma esférica, indicando a solidificação de material previamente fundido. No caso do vidro, estas partículas de forma angular provavelmente foram produzidas como resultado de ondas de choque mecânicas e térmicas⁶⁵.

A geometria das cavidades obtidas no cristal foi a mais irregular, havendo deposição de uma maior quantidade de material fundido. Isso se dá provavelmente à baixa temperatura de fusão destes materiais (em torno de 800 °C). Outro aspecto interessante são as “trincas” que apareceram ao redor das cavidades, provavelmente devido à sua estrutura cristalina. Estas características podem ser observadas nas fotos da **Figura 14**.

As cavidades obtidas nos botões de NiS mostraram-se bastante homogêneas, como pode ser observado na **Figura 15a**. Em uma ablação de aproximadamente 4 minutos observou-se a deposição de um material escuro na superfície da amostra ao redor da cavidade produzida, indicando que um ou mais elementos foram perdidos neste processo. Portanto, para que uma análise quantitativa seja realizada nestas condições é necessário uma pré avaliação do comportamento dos analitos durante a ablação, de modo a se assegurar a ausência de fracionamento entre os elementos de interesse.

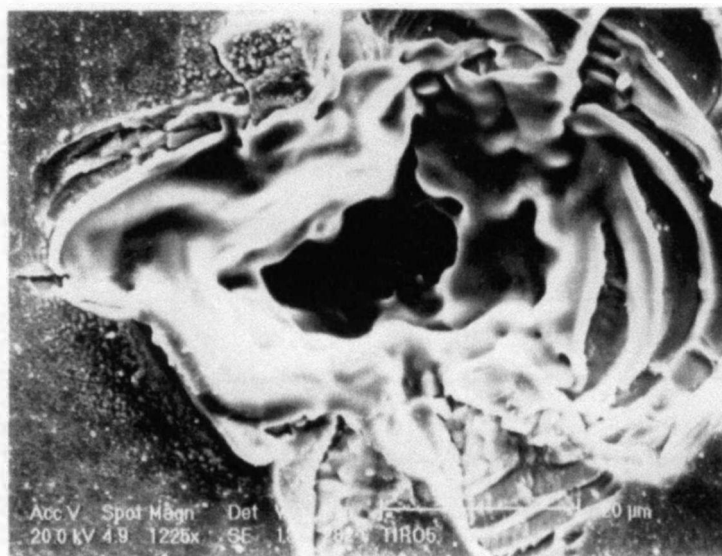


Figura 14a: cavidade obtida na amostra de cristal YLF, nas seguintes condições:
 $E = 0,16$ mJ, frequência = 10 Hz e $t = 5$ s



Figura 14b: cavidade obtida na amostra de cristal YLF nas seguintes condições:
 $E = 0,94$ mJ, frequência = 10 Hz e $t = 5$ s

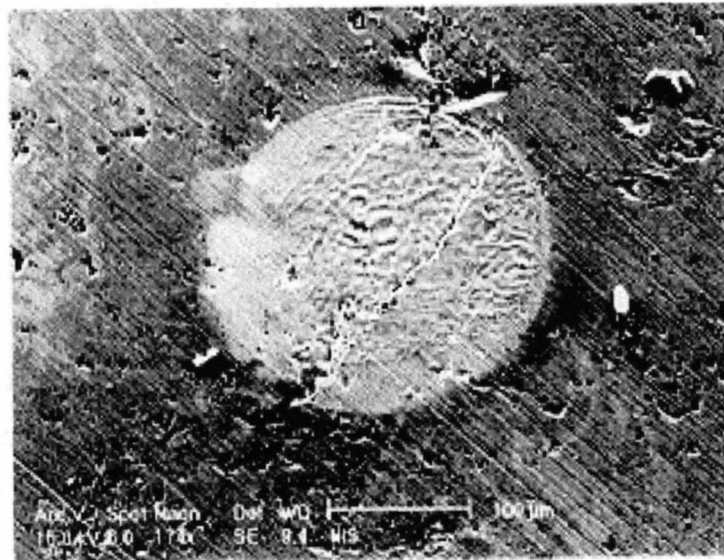


Figura 15a: Cavidade obtida no botão de NiS nas seguintes condições: energia 2,5 mJ e diâmetro em torno de 150 µm para um único tiro.

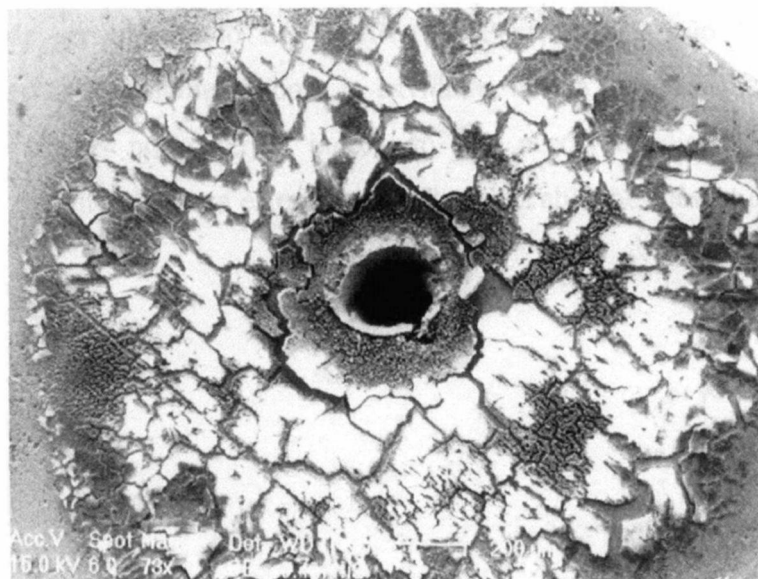


Figura 15b: Cavidade obtida no botão de NiS em uma análise de aproximadamente 4 minutos, nas mesmas condições da Figura 15a, exceto pela frequência, que foi de 10 Hz.

6.1.2 Repetibilidade e linearidade

De modo a avaliar-se a repetibilidade e linearidade do sistema laser, tomou-se os dois materiais de referência (botão de NiS e vidro do NIST) e fez-se um estudo da dependência do diâmetro das cavidades produzidas em função do diâmetro nominal (ss) e energia do feixe. Estes parâmetros são controlados através do computador do laser, podendo ser variado segundo a **Tabela 4** (página 63).

Para cada ss realizou-se 9 medidas: 3 repetições para 3 energias diferentes, uma vez que o diâmetro do feixe deve ser independente da energia incidente.

Padrões de vidro

A dependência do diâmetro da cavidade produzida no padrão de vidro em função do *spot size* pode ser observado no **Gráfico 1**. Para $ss = 1$ não foi possível uma determinação precisa do diâmetro pois a cavidade obtida não foi homogênea: há o aparecimento de trincas no material, indicando que nestas condições a densidade de potência do laser é muito alta para este material. Portanto ablações nestas condições devem ser evitadas.

Diâmetro das cavidades- vidro

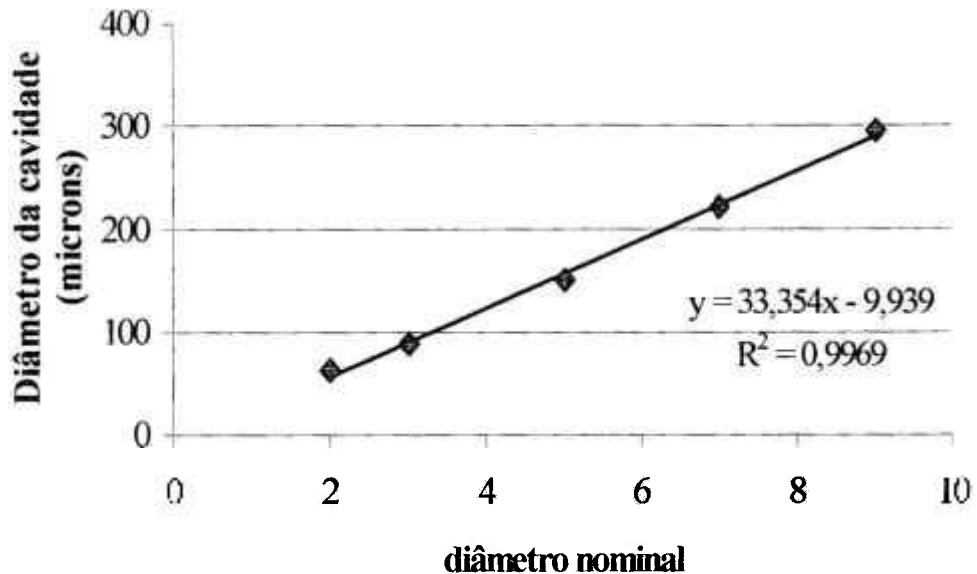


Gráfico 1: diâmetro das cavidades produzidas no padrão NIST611 em função do spot size. Os valores plotados no gráfico são valores médios ($n=9$, para diferentes diâmetros).

Para ss maiores que 2, as cavidades produzidas foram homogêneas, reprodutíveis (melhor que 5%) e o comportamento linear. Não foi observada nenhuma dependência do diâmetro da cavidade com a energia do feixe incidente.

Botão de NiS

Para esta matriz, o diâmetro mínimo observado para cavidades produzidas com $ss = 1$ foi em torno de $13 \mu\text{m}$. No entanto, para ss menores que 3 as cavidades obtidas não se apresentaram suficientemente homogêneas havendo deposição de material fundido num raio de aproximadamente $20 \mu\text{m}$, não sendo possível a determinação de seus diâmetros. Este comportamento é provavelmente consequência da baixa temperatura de fusão da matriz, indicando a ocorrência predominante de fenômenos térmicos. Portanto análises nestas condições devem ser evitadas.

No **Gráfico 2** pode-se observar o comportamento do diâmetro das cavidades produzidas no botão de NiS, em função do ss. A correlação entre os dois parâmetros é linear e não se observou nenhuma dependência do diâmetro com a energia do feixe. A repetibilidade foi melhor que 7,5%.

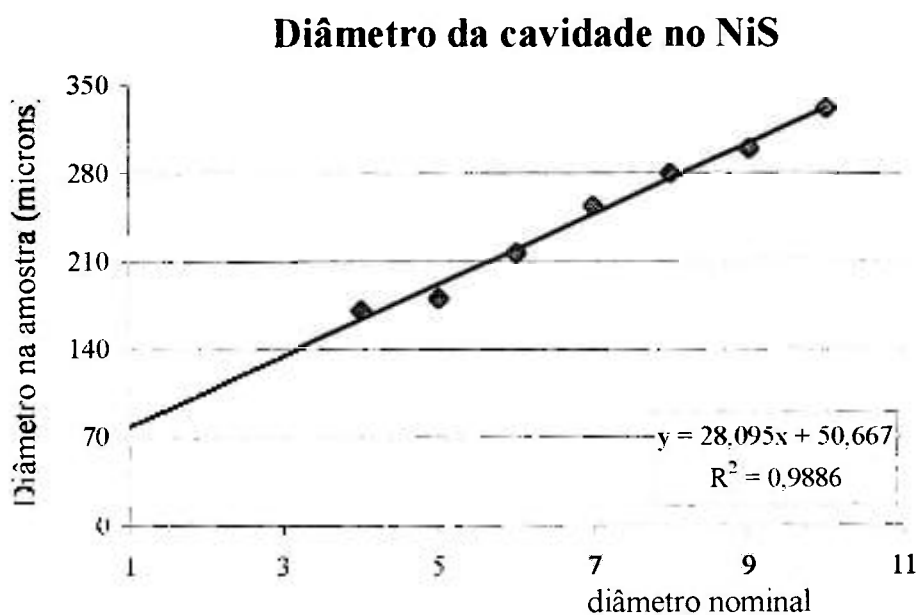


Gráfico 2: Diâmetro das cavidades produzidas na matriz de NiS. Os valores plotados são uma média de 9 medidas (3 repetições para 3 potências diferentes). No gráfico encontram-se também o valor de R^2 e a equação linear de correlação.

Para este material avaliou-se também a repetibilidade das cavidades em relação à sua profundidade, sendo o resultado melhor que 4% ($n=10$) nas seguintes condições: tempo de ablação em torno de 4 minutos, frequência de 10 Hz, diâmetro de 200 μm e energia de 2,5 mJ.

6.1.3 Conclusões

Estes estudos mostraram-se extremamente importantes para uma melhor visualização da interação do laser com diferentes materiais, no entanto não são conclusivos.

O desenvolvimento de uma metodologia de análise utilizando-se esta técnica deve incluir estes estudos morfológicos, de modo a se evitar:

- deposição de material fundido, que pode aumentar os efeitos do fracionamento
- ejeção de partículas grandes, que pode causar instabilidade de sinal
- obtenção de cavidades irregulares, que também podem ser causa de instabilidade de sinal

Estes estudos, juntamente com a avaliação da estabilidade de sinal, apresentada a seguir, tornam possível definir os parâmetros ideais de ablação para um material.

6.2 Otimização dos parâmetros do Laser

O principal objetivo desta etapa do trabalho foi estabelecer a importância de cada parâmetro do laser na obtenção de resultados com boa sensibilidade e estabilidade. Isto implicou na avaliação do comportamento dos elementos durante uma análise, variando-se as condições de ablação. Dados encontrados na literatura indicam que o processo de ablação ocorre como fenômeno predominante quando se utiliza feixes com intensidade em torno de 10^9 W cm^{-2} . Portanto, é esperado que as condições otimizadas forneçam feixes com intensidade em torno deste valor, independente da matriz analisada.

Na **Tabela 4** estão listados os valores de intensidade estimados quando se altera o diâmetro e a energia do feixe. Observa-se que este parâmetro pode ser variado de 10^8 a $10^{10} \text{ W cm}^{-2}$.

Tabela 4: Valores de energia, diâmetro aproximado e intensidade do feixe estimada, utilizados nos estudos de otimização dos parâmetros do laser.

diâmetro da cavidade (μm)	57	124	190	257	324
Energia (mJ)	Intensidade do feixe (W cm^{-2})				
0,58	5,7E+9	1,2E+9	5,1E+8	2,8E+8	1,8E+8
0,94	9,3E+9	2,0E+9	8,3E+8	4,5E+8	2,9E+8
1,45	1,4E+10	3,0E+9	1,3E+9	7,0E+8	4,4E+8
2,02	2,0E+10	4,2E+9	1,8E+9	9,7E+8	6,1E+8
2,5	2,5E+10	5,2E+9	2,2E+9	1,2E+9	7,6E+8
3	3,0E+10	6,3E+9	2,6E+9	1,5E+9	9,1E+8
3,55	3,5E+10	7,4E+9	3,1E+9	1,7E+9	1,1E+9
4	4,0E+10	8,4E+9	3,5E+9	1,9E+9	1,2E+9

Procedimento

Foram escolhidos 6 elementos certificados (Be, Mn, Zn, Rb, La e Pb), com massas atômicas e potenciais de ionização diferentes. As medidas foram realizadas variando-se a energia e o diâmetro como consta na **Tabela 5** e as frequências utilizadas foram: 3, 6, 8, 10, 12, 15, 18 e 20 Hz.

Tabela 5: Valores de massa e 1º potencial de ionização dos elementos analisados⁶⁶.

Elemento	Massa atômica média (uma)	1º potencial de ionização (eV)
Be	9	9,32263
Mn	55	7,43402
Zn	65	9,39405
Rb	85	4,17713
La	139	5,5770
Pb	207	7,41666

Resultados e discussão

Devido ao grande número de gráficos referentes a este estudo, estes estão apresentados em anexo no final da dissertação (APÊNDICE 1). Vale observar que, para fins destes estudos, condições que forneçam RSD abaixo de 8% foram consideradas ótimas. As principais observações resultantes são apresentadas a seguir:

- a) O comportamento geral durante a ablação foi similar para os diferentes elementos, não sendo observado nenhum indício de fracionamento.
- b) Independente da energia ou frequência utilizada, o diâmetro do feixe a fornecer menor desvio padrão (correspondente ao máximo sinal) ficou entre 4 e 6, ou aproximadamente de 120 a 190 μm .
- c) o desvio padrão relativo variou pouco com a frequência aplicada (para valores maiores que 6 Hz), e está representado no **Gráfico 3**, onde foram plotados os RSD em função da frequência para as diferentes energias utilizadas.
- d) A flutuação do sinal depende mais fortemente da energia do que da frequência aplicada, o que pode ser facilmente visualizado pelo **Gráfico 4**.
- e) A utilização de feixes com energias abaixo de 2,0 mJ não forneceu sensibilidade suficiente para análises com estes materiais.
- f) com relação à intensidade de sinal, o comportamento com o diâmetro do feixe (para dada energia) foi similar para as diferentes frequências. Isto pode ser observado no **Gráfico 5**, para o La. Os outros elementos apresentaram comportamento bastante similar, o que poderá ser observado no Apêndice 1.

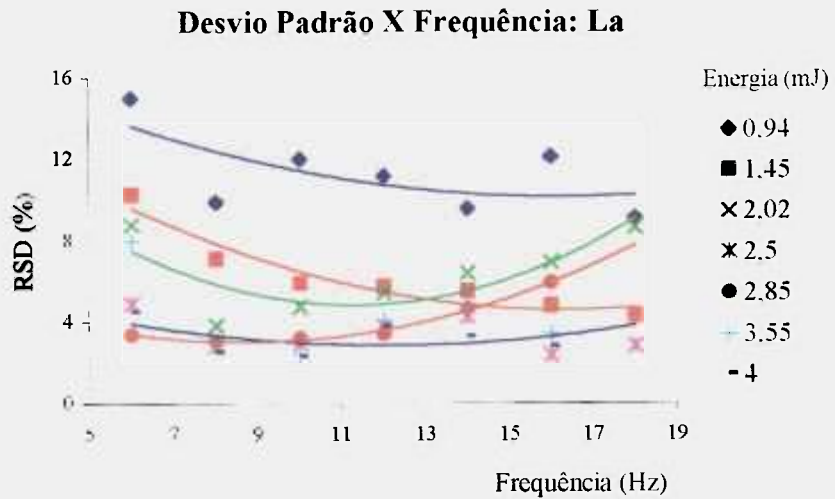


Gráfico 3: desvio padrão relativo do La em função da frequência, para diferentes energias.

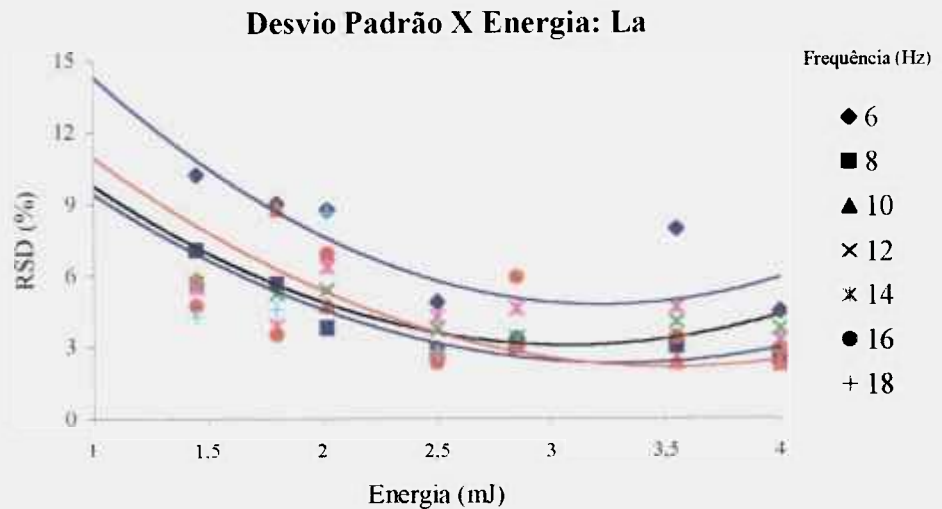


Gráfico 4: Comportamento do desvio padrão relativo para o La em função da energia do feixe para diferentes frequências, para um feixe com diâmetro em torno de 150 μm

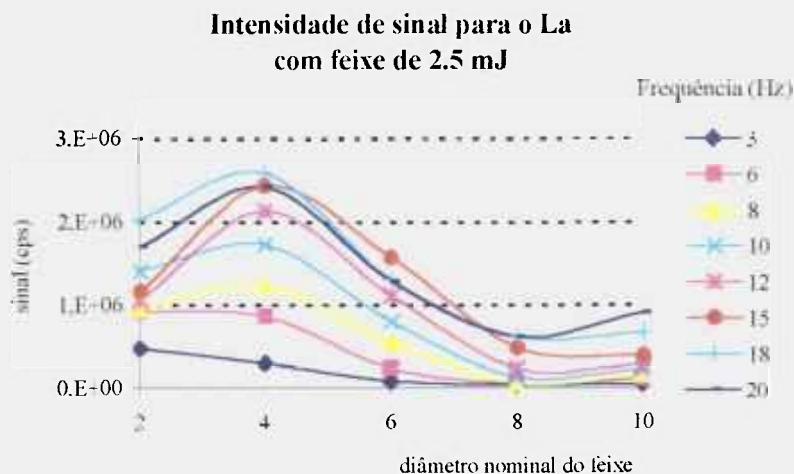


Gráfico 5: intensidade de sinal em função do diâmetro do feixe para o La, para as diferentes frequências.

d) Dependência com a intensidade

Para compreender melhor o processo de otimização dos parâmetros analíticos, realizou-se um estudo do comportamento do sinal em função da intensidade utilizada, ou seja, energia e diâmetro simultaneamente.

Para isto, estimou-se através dos inúmeros gráficos obtidos (APÊNDICE 1) o diâmetro que fornece a maior sensibilidade para cada uma das energias avaliadas, e calculou-se a intensidade do feixe. Os valores encontram-se listados na **Tabela 6**.

Tabela 6: Valores de intensidade do feixe que fornecem a maior sensibilidade.

Energia (mJ)	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Diâmetro (μm)	140	124	190	124	190
Intensidade incidente (W cm ⁻²) - estimada	3,2 10 ⁹	5,2 10 ⁹	2,6 10 ⁹	7,4 10 ⁹	3,5 10 ⁹

Observa-se que a máxima sensibilidade é obtida para feixes com densidade de potência da ordem de 10^9 W cm^{-2} , independente da frequência utilizada.

Conclusões

O comportamento geral dos elementos, foi similar nas diferentes condições de ablação, não havendo indícios de fracionamento relacionados com a massa ou energia de ionização dos elementos no material NIST612. A energia e diâmetro do feixe a serem utilizados em uma análise devem ser otimizados simultaneamente, fornecendo feixes com intensidade em torno de 10^9 W cm^{-2} , como indicado na literatura.

Para os vidros, frequências maiores que 3 Hz podem ser utilizadas levando-se em conta apenas a sensibilidade necessária à análise. Para outros tipos de materiais, o uso de frequência altas (maiores que 15 Hz) deverá ser avaliado, uma vez que o nível de fracionamento poderá ser significativo, dependendo das propriedades térmicas da matriz analisada, além do risco de se saturar o sistema.

Para os vidros as condições ideais de ablação são: energia entre 2,5 e 4,0 mJ, diâmetro em torno de 150 μm , e frequência maior que 3 Hz. Os valores de RSD nestas condições, para os elementos no padrão NIST612, ficaram em torno de 5%.

6.3 Figuras de mérito do sistema LA-HR-ICPMS

6.3.1 Estabilidade do sinal a curto prazo

A estabilidade de sinal a curto prazo é importante pois dele depende diretamente a precisão dos resultados obtidos. Neste sistema, a estabilidade do sinal obtido no ICP-MS depende da estabilidade do sistema laser. Portanto é importante avaliar-se inicialmente a repetibilidade do sinal que corresponde à quantidade de material ablada a cada tiro laser. Depois foi avaliada a chamada estabilidade a curto prazo, em uma análise de aproximadamente 20 minutos.

Além do sistema laser - HR-ICPMS utilizou-se o padrão de vidro NIST612.

6.3.1.1 Repetibilidade tiro a tiro e estabilidade do sistema laser

Os elementos avaliados neste experimento foram escolhidos em função da massa atômica, dentre os vários certificados, sendo Mn, La, Pb e U.

Realizou-se uma sequência de 19 tiros em aproximadamente 10 minutos. As condições de análise foram: $E = 4,0$ mJ e diâmetro em torno de $150 \mu\text{m}$.

Resultados e discussão

Na **Tabela 7** estão listados os valores de RSD obtidos entre os sinais integrados para os diferentes isótopos, em 19 tiros (10 minutos) e 4 tiros (2,5 minutos). Segundo dados fornecidos pelo fabricante, o LUV Gen3 deve fornecer para o ^{139}La no padrão NIST612, uma repetibilidade em torno de 3% para 4 “tiros” sucessivos realizados em aproximadamente 2 minutos e meio (dados). Portanto este resultado encontrou-se dentro do esperado. No **Gráfico 6**, pode-se observar o comportamento do sinal do ^{139}La , para os 10 minutos de análise.

Tabela 7: valores de repetibilidade tiro a tiro, obtidos para o padrão NIST612, considerando-se o sinal integrado.

<i>Tempo de aquisição (min)</i>	<i>Repetibilidade (%)</i>	
	19 tiros	4 tiros
^{55}Mn	6,3	3,8
^{139}La	8,5	2,8
^{208}Pb	11,7	4,8
^{238}U	12,1	5,2

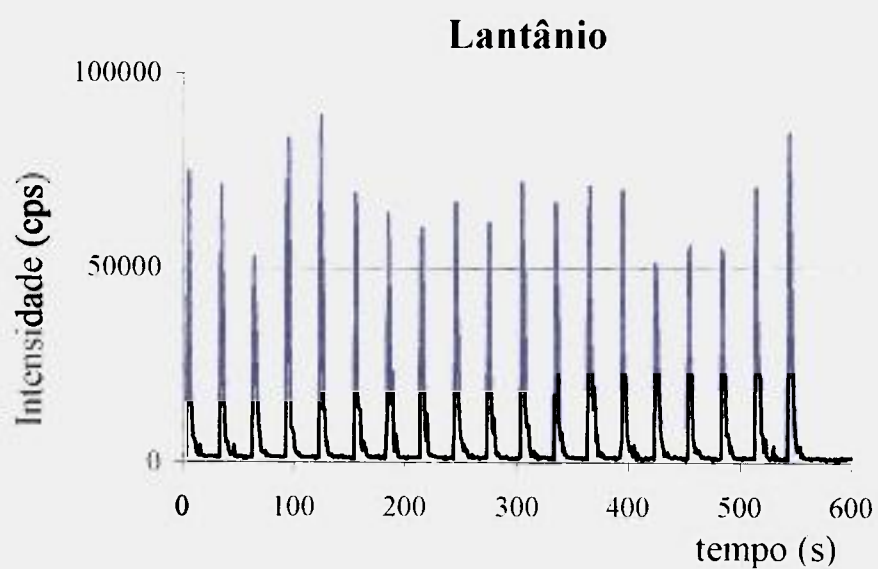


Gráfico 6: sinal do ^{139}La em função do tempo para vários tiros simples no padrão NIST612. $E = 4,0 \text{ mJ}$, $ss = 5$ (diâmetro do feixe em torno de $150 \mu\text{m}$).

6.3.1.2 Estabilidade de sinal durante uma análise

Neste segundo experimento, avaliou-se o sinal de vários elementos certificados (Li, Mg, Al, Ti, Cu, Rb, Ag, La, Ce, Nd, Eu, Er, Th e U) durante uma análise de aproximadamente 20 minutos. As condições de operação do laser foram: $E=3,55$ mJ, frequência de 6 Hz e diâmetro em torno de $150\ \mu\text{m}$ ($ss = 5$).

Resultados e discussão

O sinal para alguns dos isótopos analisados estão representados no **Gráfico 7**. O desvio padrão relativo obtido variou de 4 a 6%.

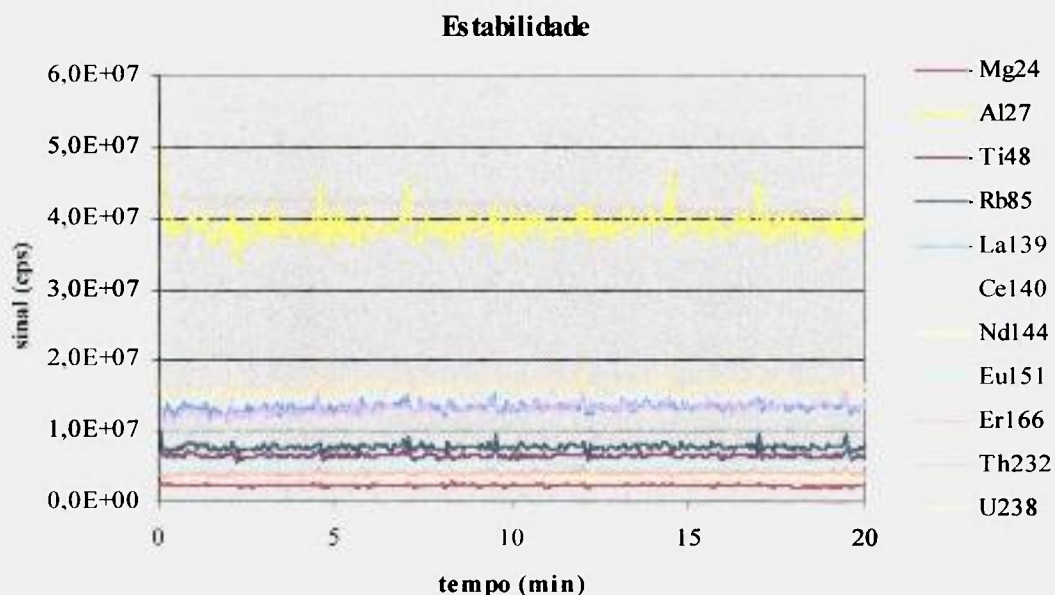


Gráfico 7: Intensidade de sinal de alguns elementos para uma análise de aproximadamente 20 minutos no padrão NIST612. Parâmetros operacionais do laser: $E=3,55$ mJ, $f=6$ Hz e diâmetro $150\ \mu\text{m}$.

Para estes resultados não foram encontrados dados para comparação na literatura. Pode-se citar que Shuttleworth e Kremser⁶⁷ obtiveram resultados com precisão melhor que 4% para vários elementos neste material em análises de aproximadamente 2 minutos utilizando-se um sistema similar.

Estes resultados foram bastante satisfatórios, pois resultados com esta estabilidade tornam viáveis a realização de análises quantitativas sem o uso de um padrão interno.

6.3.2 Estudo da variação do sinal para ablações sucessivas na mesma área

Observações experimentais e citações encontradas na literatura indicam que quando as ablações são realizadas uma sobre a outra, a sensibilidade de sinal tende a diminuir⁶⁸. As prováveis causas disso são: incidência de um feixe com menor intensidade devido a sua desfocalização, ou a diminuição na eficiência de transporte devido ao sulco formado pela retirada de material superficial⁶⁹. Portanto ablações pontuais tendem a apresentar uma queda gradual na intensidade de sinal e conseqüentemente fornecem resultados com RSD altos. O experimento a seguir foi realizado com o intuito de se avaliar este efeito, e se possível corrigi-lo.

Procedimento

Realizou-se 4 ablações lineares sucessivas uma sobre a outra, medindo-se o sinal do Li, Ti, Rb, La, Nd, Pb, U e o Al, sendo este último utilizado como padrão interno. Durante estas aquisições, o feixe laser não foi refocalizado. As condições de ablação foram: E = 3,55 mJ, f = 8Hz e diâmetro de aproximadamente 150 μm (ss = 5).

Resultados e Discussão

Os dados obtidos estão representados no **Gráfico 8a**. Observa-se uma queda gradual na intensidade de sinal para todos os elementos, que pode chegar a quase 50% (Rb).

No **Gráfico 8b** pode-se observar o sinal dos elementos normalizados pelo sinal do Al. Com esta correção, o desvio padrão relativo passou de uma média de 42% para 5% (**Tabela 8**), que representa a flutuação normal de sinal para este sistema.



Gráfico 8a: comportamento do sinal para 4 ablações sucessivas na mesma área. Estes dados correspondem a ablação do material de referência NIST612.

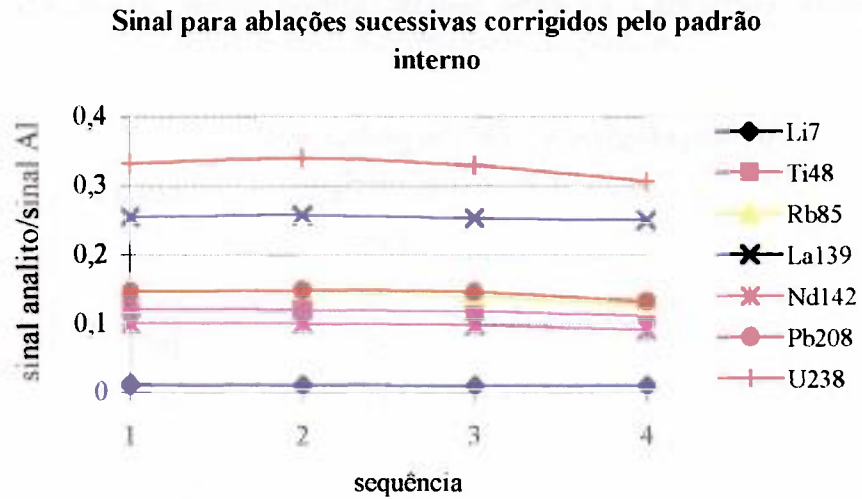


Gráfico 8b: Sinal do analito normalizado pelo sinal do Al para 4 ablações sucessivas na mesma área do padrão NIST612.

Tabela 8: Valores do desvio padrão relativo entre as 4 ablações na mesma área com e sem a normalização pelo Al.

	<i>Sem padrão interno</i>	<i>Corrigido pelo Al</i>
Isótopo	RSD (%)	RSD (%)
⁷ Li	44,5	5,9
⁴⁸ Ti	41,3	4,1
⁸⁵ Rb	49,1	8,6
¹³⁹ La	36,1	1,3
¹⁴² Nd	43,7	5,6
²⁰⁸ Pb	43,3	5,7
²³⁸ U	41,7	4,8
RSD médio	42,8	5,1

Por este estudo, pôde-se concluir que o fator determinante desta queda de sinal é somente a quantidade de material que chega ao espectrômetro, uma vez que a razão entre as intensidades de sinal mantêm-se praticamente constante. Isto indica que o uso de um padrão interno pode facilmente corrigir estas diferenças.

6.3.3 Limite de detecção e sensibilidade

A sensibilidade de um espectrômetro de massa é o número de contagens por unidade de concentração obtida para cada isótopo, sendo numericamente igual à inclinação das curvas de calibração. O LD é definido como $3\sigma/\text{sensibilidade}$, sendo σ o desvio padrão do branco.

Apesar de variar com as condições experimentais e com a metodologia utilizada, estes parâmetros representam importantes figuras de mérito do sistema.

Nesta parte do trabalho, a sensibilidade e LD de alguns elementos foram avaliados e comparados com valores encontrados na literatura.

Procedimento

O branco e o padrão NIST612 foram analisados em 10 replicatas. As condições experimentais foram: $E = 4,0$ mJ, frequência 18 Hz e diâmetro 180 μm . O Al foi utilizado para corrigir a queda do sinal com o tempo.

Resultados e Discussão

Os resultados encontram-se listados na **Tabela 9**, juntamente com os valores de LD obtidos por Shuttleworth e Kremser, em 1998¹⁶.

Neste caso o branco representa o sinal de ruído (ou de contaminação) do equipamento, diferente da via úmida ou do trabalho dos EGP (*Capítulo 8*), onde foram sintetizados botões sem adição de elementos, representando o branco do método.

Tabela 9: sensibilidade em cps ($\mu\text{g g}^{-1}$) e limites de detecção obtidos para alguns elementos utilizando-se o padrão NIST612 (n=10) para este trabalho e por Shuttleworth e Kremser (n=3).

	Sensibilidade	LD (ng g^{-1}) este trabalho	LD obtido no trabalho de Shuttleworth (ng g^{-1})
Rb	32619	136	0,02
Sr	35735	29	0,01
Ag	19630	8,6	0,015
Ba	45684	8,2	0,015
Au	24961	10,8	0,025
Tl	41142	0,7	0,005
Pb	29474	1,3	0,005
Th	48103	1,5	0,01
U	54147	10,4	0,005
La	55872	2,7	0,01
Ce	55598	1,1	0,01
Nd	22501	2,2	0,005
Sm	7218	25	0,01
Eu	24533	3,2	0,01
Gd	12680	11,4	
Tb	54448	1,8	-
Dy	12235	2	0,01
Ho	46074	0,6	-
Er	14675	2,9	
Tm	44551	5,1	-
Yb	6285	4,61	

Os resultados de LD obtidos por Shuttleworth e Kremser são os mais baixos encontrados na literatura até o momento para a técnica de ablação a laser. Ele utilizou um sistema com a configuração básica similar ao encontrado no Grupo de Caracterização Isotópica, IPEN, composto por um UV laser da marca CETAC, acoplado ao HR-ICPMS, Element da Finnigan. As condições de ablação foram E de 3,5 mJ, frequência igual a 20 Hz e diâmetro do feixe (na superfície) em torno de 200 μm . Os valores de sensibilidade alcançados também foram bastante próximos aos obtidos neste trabalho. O que possibilitou a obtenção de LD mais de 3 ordens de magnitude menores para Shuttleworth foi o baixíssimo sinal de ruído no momento da medida (em torno de unidades de contagens por segundo).

Portanto, pode-se concluir que o equipamento utilizado é potencialmente aplicável em análise de elementos a níveis de ng Kg^{-1} , desde que um rigoroso controle do laboratório diminua o sinal de fundo (contaminação do sistema).

CAPÍTULO 7: Análise de vidros

Desenvolveu-se nesta parte do trabalho, uma metodologia de análise para vidros, utilizando-se os padrões certificados do NIST.

Em um primeira etapa, o material NIST612 foi analisado como uma amostra desconhecida, sendo os outros 3 materiais de referência disponíveis, utilizados na curva de calibração. Posteriormente, partiu-se para a análise de elementos nos materiais NIST614 e 616. Nesta etapa verificou-se a importância do procedimento de calibração com relação a linearidade, faixa de concentração e número de padrões utilizados.

Os elementos quantificados foram Rb, Sr, Pb, Th e U por serem certificados em todos os padrões, e o La, por ser um elemento de referência em estudos básicos com laser. Na **Tabela 10** estão listados as concentrações certificadas para estes elementos nos 4 padrões. A concentração para outros elementos pode ser consultada no ANEXO 2.

Tabela 10: concentração certificada dos elementos analisados, nos 4 padrões de vidro disponíveis. Os valores entre parênteses são apenas valores de referência.

<i>elemento</i>	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)			
	NIST611	NIST612	NIST614	NIST616
Rb	425.7 ± 0.8	31.4 ± 0.4	0.855 ± 0.005	(0.100 ± 0.007)
Sr	515.5 ± 0.5	78.4 ± 0.2	45.8 ± 0.1	41.72 ± 0.05
La	$435 *$	(36)	(0.83 ± 0.02)	(0.034 ± 0.007)
Pb	426 ± 1	38.57 ± 0.2	2.32 ± 0.04	1.85 ± 0.04
Th	457.2 ± 1.2	37.79 ± 0.08	0.748 ± 0.006	0.0252 ± 0.0007
U	461.5 ± 1.1	37.38 ± 0.08	0.823 ± 0.002	0.0721 ± 0.0013

* Valor estimado a partir do levantamento realizado por Pearce et al⁶⁹.

7.1 Metodologia

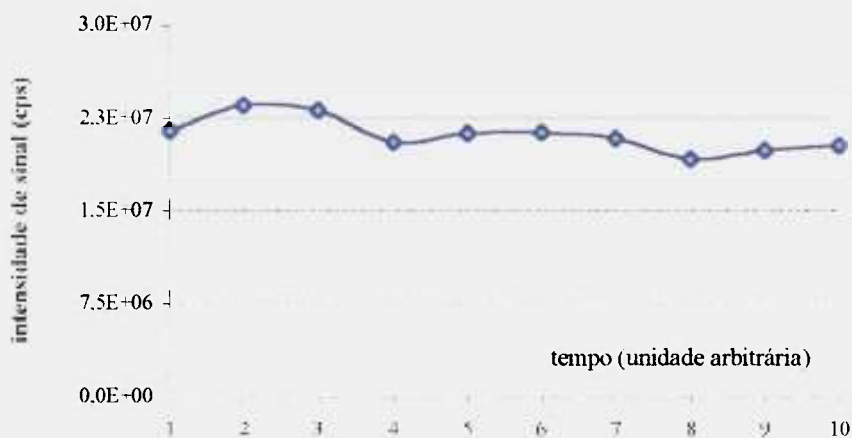
7.1.2 Padrão Interno

O padrão interno utilizado nas análises com laser normalmente é um isótopo menos abundante de um elemento da matriz. Para os vidros, isótopos do Ca são os mais largamente utilizados.

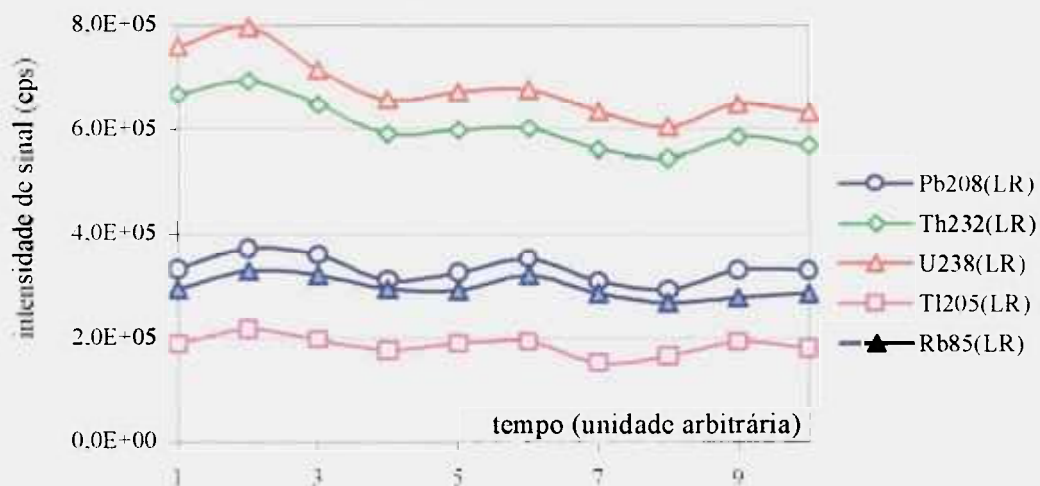
Avaliou-se neste experimento, a eficiência do ^{27}Al e do ^{43}Ca como padrão interno.

Nos **Gráficos 9 e 10** estão plotados o sinal para os elementos durante uma análise de aproximadamente 3,5 minutos. Pode-se verificar um comportamento bastante similar para os elementos com relação ao ^{27}Al e ao ^{43}Ca . Para exemplificar, listou-se na **Tabela 11** os valores de RSD com e sem a normalização, para os elementos no material NIST612.

Comportamento do Al durante a ablação



Comportamento de outros elementos durante a ablação



Gráficos 9a e 9b: comportamento do Al e de outros elementos durante análise quantitativa no material NIST612. Condições experimentais: $E = 3,55 \text{ mJ}$, $f = 6 \text{ Hz}$ e diâmetro do feixe = $180 \mu\text{m}$, e tempo de análise em torno de 3,5 minutos.

Comportamento dos elementos durante a ablação

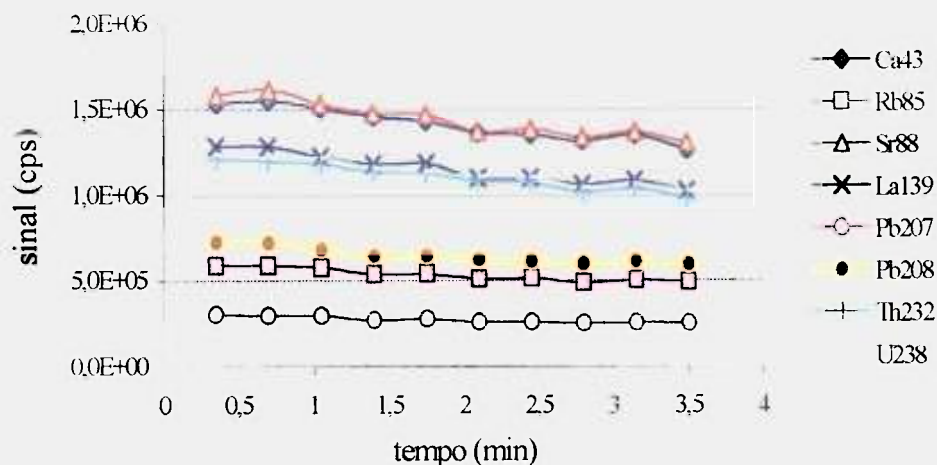


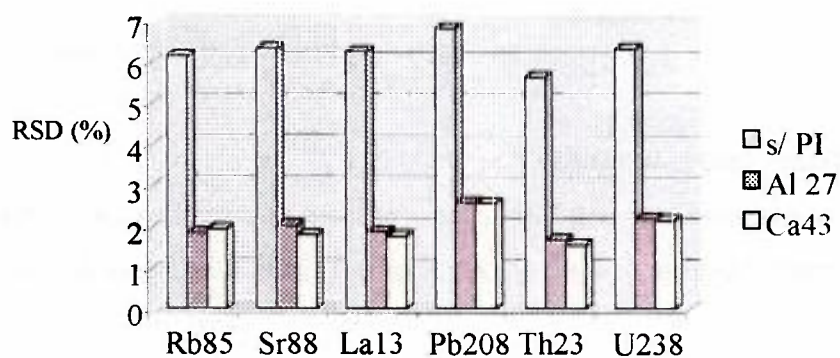
Gráfico 10: comportamento de sinal durante a análise dos elementos no material NIST612 com relação ao ^{43}Ca . Condições experimentais: $E = 3,55 \text{ mJ}$, $f = 18 \text{ Hz}$ e diâmetro do feixe em torno de $180 \mu\text{m}$.

Tabela 11: RSD da intensidade de sinal com o uso do ^{27}Al e ^{43}Ca como padrão interno. Condições experimentais: $E = 3,55 \text{ mJ}$, $f = 18 \text{ Hz}$ e diâmetro do feixe em torno de $180 \mu\text{m}$.

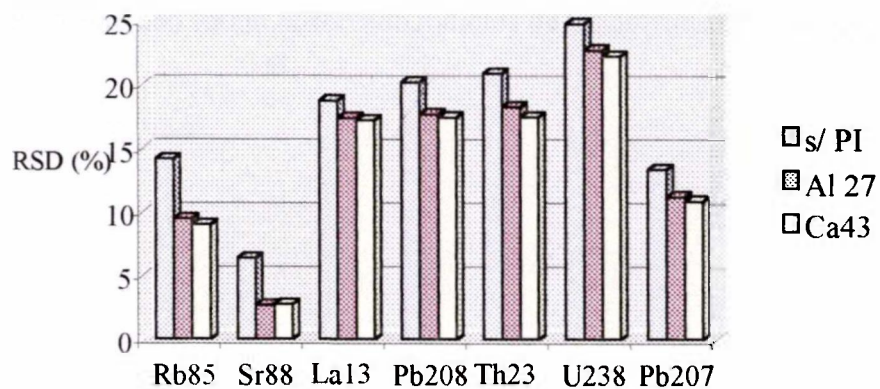
elemento	RSD (%)		
	sem PI	^{27}Al	^{43}Ca
Rb	6,1	1,8	1,9
Sr	6,3	2,0	1,8
La	6,3	1,9	1,8
Pb	6,8	2,6	2,6
Th	5,6	1,7	1,6
U	6,3	2,2	2,2

Nos Gráficos 11a e 11b estão representados os valores de RSD para os materiais NIST612 e 616.

RSD com e sem PI para o material



RSD com e sem PI para o material



Gráficos 11a e 11b: precisão dos resultados obtidos sem o uso do padrão interno, e com a normalização pelo ^{27}Al e ^{43}Ca .

No caso dos materiais NIST611 e 612, observou-se uma sensível melhora na precisão dos resultados, que passaram de aproximadamente 6% para 2%. No entanto, para os padrões NIST614 e 616, a normalização não se mostrou eficiente. (Exceção feita ao Sr, pois a concentração deste elemento nos materiais NIST614 e 616 é da ordem de dezenas de $\mu\text{g g}^{-1}$, ou seja, da mesma ordem de grandeza no material NIST612).

Através destes estudos pode-se concluir que:

1. tanto o ^{27}Al como o ^{43}Ca podem ser utilizados como padrão interno na minimização das flutuações de sinal referentes às diferenças nos volumes de material introduzido no ICP a cada tiro do laser, não sendo observada nenhuma diferença entre eles;
2. a instabilidade de sinal em torno de 25% para os padrões de concentração mais baixas (NIST614 e 616) é decorrente do baixo número de contagens resultante e não puderam ser corrigidas;
3. a flutuação causada pelas diferenças nos volumes de material introduzido pelo laser tornam-se desprezíveis para os materiais NIST614 e 616;
4. novamente não foram observado indícios de fracionamento entre os elementos

7.1.1 Condições experimentais

Os parâmetros ideais de ablação para este material foram estabelecidos com base nos estudos realizados no item **6.2 Otimização dos Parâmetros do Laser** sendo $E = 3,55$ mJ e diâmetro em torno de $180 \mu\text{m}$. A frequência utilizada na quantificação dos elementos no padrão NIST612 e 614 foi de 6 Hz e 18 Hz, respectivamente. As condições experimentais estão resumidas na **Tabela 12**.

As análises foram realizadas em triplicata, o ^{27}Al foi utilizado como padrão interno e o modo de ablação foi linear.

Tabela 12: condições experimentais de análise.

Modo de ablação	Linear
Frequência do laser	6 e 18 Hz
Energia do feixe no alvo	3,55 mJ
Diâmetro no alvo	$180 \mu\text{m}$
Padrão interno	^{27}Al
Tempo total de análise	3,5 minutos

7.2 Quantificação dos elementos no padrão NIST612

Os valores de limite de detecção e sensibilidade obtidos para este método estão listados na **Tabela 13**.

Tabela 13: sensibilidade e limites de detecção (3σ) medindo-se três vezes o branco e o padrão (NIST611). Condições de ablação: $E = 3,55$ mJ, $f = 6$ Hz e diâmetro do feixe = 180 μm .

	sensibilidade (cps μg^{-1} g)	limite de detecção (ng g^{-1})
Rb	14803	177
Sr	15086	22
La	24429	87
Pb	6077	6
Th	25206	2,2
U	28082	1,3

A regressão linear simples (RLS) foi utilizada na obtenção das curvas de calibração, e as concentrações resultantes estão listadas na **Tabela 14** e representadas no **Gráfico 12**. A exatidão dos resultados foi melhor que 6%.

A repetibilidade do método analítico também está apresentada na **Tabela 14**, sendo melhor do que 6,5 % para $n = 4$, ou seja, repetindo-se o experimento em 4 diferentes dias, obteve-se resultados com uma flutuação menor que 6,5%.

Considerando-se que este valor é comparável aos resultados obtidos individualmente, e que o RSD aceito na validação de uma metodologia⁷⁰ é de $\pm 10\%$, o método pode ser considerado adequado.

Tabela 14: resultados obtidos e repetibilidade do método para o padrão NIST612.

Elemento	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Exatidão das medidas (%)	Repetibilidade em 4 dias (%)
Rb	$31,4 \pm 0,4$	$31,7 \pm 0,2$	1,1	4,7
Sr	$78,4 \pm 0,2$	77 ± 1	2,1	2,7
La*	(36)	$34,6 \pm 0,7$		3,2
Pb	$38,57 \pm 0,2$	$38,3 \pm 0,8$	0,7	6,5
Th	$37,79 \pm 0,08$	$36,3 \pm 0,7$	3,9	4,9
U	$37,38 \pm 0,08$	$35,3 \pm 0,6$	5,5	6,5

*para o La o certificado apresenta apenas um valor de referência.

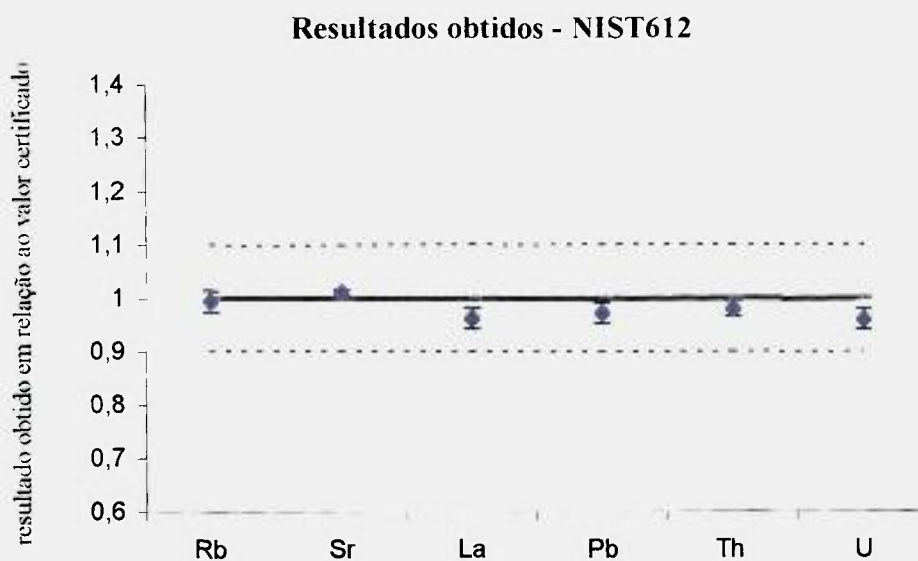


Gráfico 12: resultados de concentração para o padrão NIST612, normalizados pelo valores certificado. As linhas pontilhadas indicam os limites superior e inferior para que a exatidão seja melhor que 10%.

Portanto, pode-se concluir que o método avaliado é eficiente na análise de materiais vítreos homogêneos, com elementos na faixa de dezenas de $\mu\text{g g}^{-1}$, fornecendo resultados com precisão melhor que 6,5% de forma extremamente rápida (em torno de 3 minutos) e precisa.

7.3 Quantificação de elementos nos padrões NIST614 e NIST616

A quantificação utilizando-se o procedimento anterior (RLS com os 3 padrões disponíveis) não apresentou bons resultados para estes materiais, como pode ser observado na **Tabela 15** para o padrão NIST614.

Tabela 15: valores de concentração obtidos através de regressão linear simples para o padrão NIST614.

	Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Obtido ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Exatidão (%)
Rb	$0,855 \pm 0,005$	$3,7 \pm 0,5$	332
Sr	$45,8 \pm 0,1$	$48,3 \pm 0,9$	5,5
La	$0,83 \pm 0,02$	$2,12 \pm 0,05$	155
Pb	$2,32 \pm 0,04$	$5,7 \pm 0,2$	145
Th	$0,748 \pm 0,0006$	$4,66 \pm 0,03$	523
U	$0,823 \pm 0,002$	$3,36 \pm 0,05$	308

Para se avaliar as possíveis causas das divergências, fez-se um estudo da linearidade da curva de calibração no intervalo considerado, utilizando-se os quatro padrões disponíveis.

Observou-se pela análise de resíduos que a variância dos resultados na faixa de concentração estipulada não é constante. Seguindo-se recomendações da literatura para estes casos, realizou-se a regressão linear ponderada (RLP)⁵⁹. No entanto este procedimento também não se mostrou eficiente. Os resultados podem ser observados nos **Gráficos 13a e 13b**, para o U, e indicam uma perda de linearidade nesta faixa de concentração. Este comportamento foi verificado para todos os outros elementos, exceto o Sr, que se apresenta em concentração da ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ nestes dois padrões.

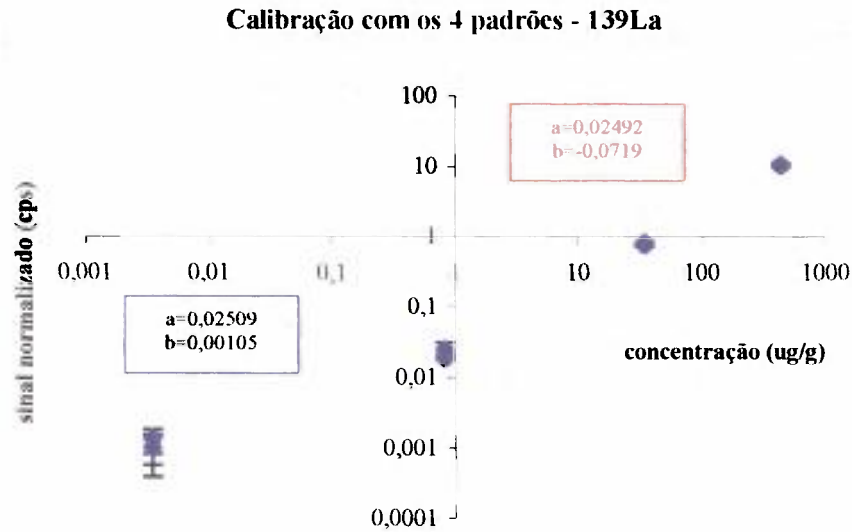


Gráfico 14: pontos da calibração para o La, com os 4 padrões de vidro do NIST. A linearidade não se mantém no intervalo de concentração considerado. Os parâmetros a e b representam respectivamente, a inclinação e interseção das retas nas diferentes faixas de concentração.

Os resultados com boa exatidão obtidos para o material NIST612 devem-se a duas razões principais:

1. as inclinação das curvas de calibração são bastante próximos quando se considera:
 - os 3 padrões utilizados na metodologia de quantificação dos elementos no material NIST612;
 - os 2 padrões mais concentrados.

Isto pode ser observado na **Tabela 16** para o Th, fato que não ocorre quando se trabalha com os materiais menos concentrados.

2. o erro sistemático introduzido pela metodologia, que neste caso corresponde basicamente à diferença existente entre as constantes lineares ou interseção da reta nos dois ajustes, é desprezível quando comparado ao valor de dezenas de $\mu\text{g g}^{-1}$, faixa de concentração dos elementos no material NIST612.

Tabela 16: inclinação das curvas de calibração nas diferentes faixas de concentração para o Th.

Padrões utilizados	inclinação	Interseção
616, 614 e 610	0,02697	- 0,08
616 e 614	0,03089	0,00001
612 e 614	0,02747	-0,02747

Desta forma, a quantificação dos elementos no material NIST614 foi realizada utilizando-se o padrão NIST616 e vice-versa. O ponto (0,0) também foi considerado.

Na literatura existem pouquíssimos dados referentes a estes padrões, independente da técnica utilizada. Horn et al.⁷¹ realizaram a quantificação destes materiais em 1997, utilizando um laser de Nd:YAG operando na frequência quadruplicada de 266 nm e um ICP-MS da Fisions, PQII+S.

As **Tabelas 17a e 17b** apresentam os resultados obtidos neste trabalho, no trabalho de Horn e os valores certificados pelo NIST, para os materiais NIST614 e 616.

A exatidão dos resultados foi melhor que 12% para estes elementos, e podem ser visualizados nos **Gráficos 15a e 15b**, onde se encontram normalizados pelo valor certificado.

Tabelas 17a e 17b: valores de concentração obtidos neste trabalho, por Horn et al. e valores certificados para os elementos nos materiais certificados NIST614 e NIST616.

Resultados obtidos para o material NIST614

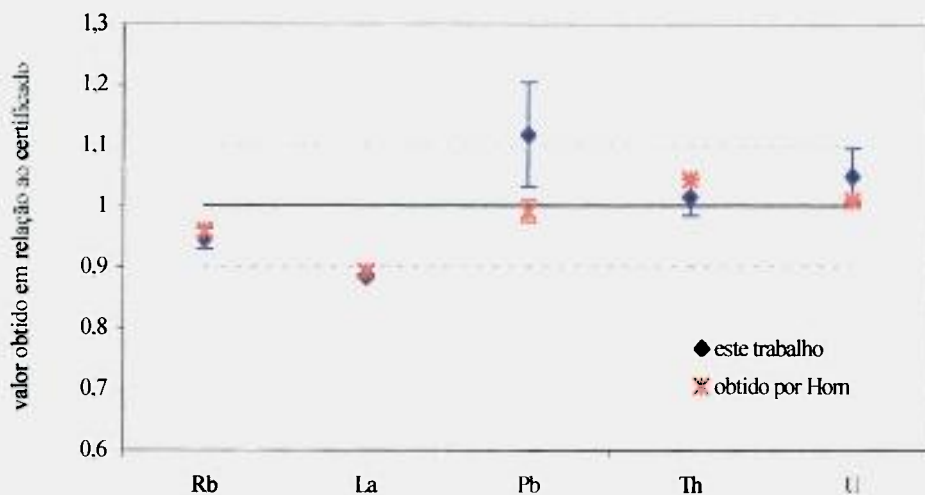
<i>elemento</i>	<i>este trabalho</i>	<i>trabalho de Horn</i>	<i>Certificado</i>
Rb	0,81 ± 0,01	0,82 ± 0,02	0,855 ± 0,005
La*	0,734 ± 0,002	0,74 ± 0,02	0,83 ± 0,02
Pb	2,6 ± 0,2	2,3 ± 0,1	2,32 ± 0,04
Th	0,76 ± 0,02	0,78 ± 0,02	0,748 ± 0,006
U	0,86 ± 0,04	0,83 ± 0,01	0,823 ± 0,002

Resultados obtidos para o material NIST616

<i>elemento</i>	<i>este trabalho</i>	<i>trabalho de Horn</i>	<i>Certificado</i>
Rb	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,100 ± 0,007
La*	0,036 ± 0,002	0,033 ± 0,002	0,034 ± 0,007
Pb	1,66 ± 0,08	1,6 ± 0,2	1,85 ± 0,04
Th	0,023 ± 0,003	0,027 ± 0,002	0,0252 ± 0,0007
U	0,07 ± 0,02	0,069 ± 0,005	0,0721 ± 0,0013

* para o La, o certificado apresenta apenas um valor de referência

Resultados obtidos - NIST614



Resultados obtidos - NIST616

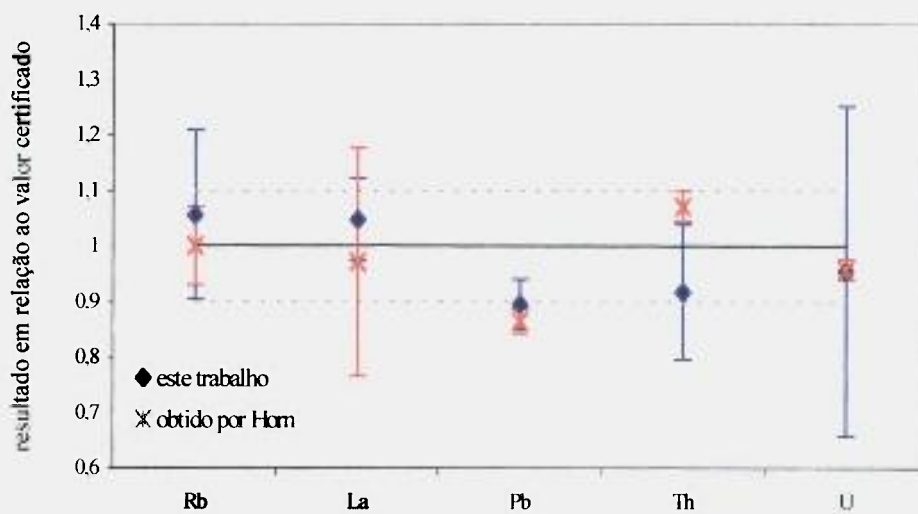


Gráfico 15a e 15b: resultados obtidos neste trabalho e no trabalho de Horn em relação ao valor certificado. As linhas pontilhadas indicam os limites superior e inferior para que a exatidão seja melhor que 10%.

7.4 Conclusões

A metodologia de análise utilizada nesta parte do trabalho mostrou-se bastante eficiente na caracterização destes materiais.

As principais dificuldades encontradas estão diretamente relacionadas à falta de materiais de referência, sendo este o principal obstáculo para a realização de um estudo conclusivo sobre o comportamento das curvas de calibração em toda a faixa de concentração considerada.

As diferenças existentes entre os procedimentos de calibração nas faixas de dezenas de $\mu\text{g g}^{-1}$ e décimos e centésimos de $\mu\text{g g}^{-1}$, indicam que há uma perda de linearidade em baixas concentrações.

A quantificação de elementos em concentrações menores que $\mu\text{g g}^{-1}$ para estes materiais só foi possível após avaliação criteriosa do procedimento de calibração utilizado, ressaltando a importância deste procedimento.

Considerando-se que dados referentes aos materiais NIST614 e 616 são extremamente raros na literatura, devido à baixa concentração de seus elementos (menores que os LD da maioria dos sistemas) a obtenção de resultados com exatidão melhor que 12% foi bastante promissora, ressaltando a potencialidade do sistema utilizado.

CAPÍTULO 8: Determinação dos elementos do grupo da platina e ouro em materiais geológicos de referência

8.1 Introdução

Nesta etapa do trabalho foi desenvolvido uma metodologia de análise de elementos do grupo da platina (EGPs: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) e ouro utilizando-se os materiais geológicos de referência UMT-1 e WPR-1, Canmet, Canadá. Estes estudos são importantes pois juntamente com a metodologia de análise de vidros, ajudará a entender melhor a influência dos diferentes parâmetros analíticos do laser para diferentes matrizes e elementos.

Os EGPs são elementos que quase sempre se apresentam em concentrações muito baixas, distribuídos de forma heterogênea em diferentes fases do mineral. Portanto antes de se aplicar qualquer técnica analítica, torna-se necessário separá-los e pré concentrá-los. Um dos métodos mais utilizados para este fim é o de “*fire assay*” ou fusão coletora, que utiliza o sulfeto de níquel⁷². Após esta extração, os botões formados são analisados, sendo as técnicas analíticas mais utilizadas a de análise por ativação neutrônica (AAN) e a espectrometria de massa com fonte de plasma utilizando-se a via úmida (solução ou suspensão), e mais recentemente a via laser.

A AAN apresenta algumas dificuldades, como o alto ruído de fundo (bg) apresentado pelo Ni, dificultando a obtenção de resultados reprodutíveis^{73,74}. Além disso, segundo Jorge³⁶, elementos como Pt e Pd quando presentes em concentrações muito baixas (ng g^{-1} ou ppb), tendem a sofrer perdas de até 45% no processo de co-precipitação.

O acoplamento laser – ICPMS apresenta inúmeras vantagens sobre as demais técnicas utilizadas, envolvendo um número menor de manipulações químicas, fornecendo resultados de forma simples e rápida, com limites de detecção mais baixos. Jarvis et al. empregaram um sistema IR-Q-ICPMS na análise destes materiais³³, obtendo limites de detecção entre 10 a 90 ng g^{-1} (referentes à amostra original) e sensibilidade entre 234 e 690 cps por $\mu\text{g g}^{-1}$. Trabalhos com laser UV e ICP-MS de dupla focalização ainda não haviam sido realizados. Este trabalho introduziu novos dados na análise destes elementos em materiais geológicos utilizando-se um sistema UV-LA-HR-ICPMS.

8.2 Preparo das amostras

Os botões de NiS foram preparados no Instituto de Geociências das Universidade Estadual de Campinas, utilizando-se a técnica de fusão coletora com NiS.

Nesta técnica, de 10 a 50 g de amostra são fundidas a temperatura próximas de 1000 °C com os fundentes, níquel e enxofre. Durante esta fusão, há a formação de uma fase metálica composta por NiS, onde os EGPs e Au presentes na amostra são coletados. Uma descrição mais detalhada da metodologia de preparo da amostra poderá ser encontrada no trabalho de Jorge³⁶.

Materiais utilizados

materiais geológicos de referência UMT-1 e WPR-1, Canmet, Canadá
quartzo, grau analítico, Merck
solução de EGP e Au, Spectre, Alfa Aesar
carbonato de sódio, tetraborato de sódio (Merck) e níquel em pó (INCO)
enxofre purificado (Merck)

Padrões sintetizados

As concentrações finais estimadas dos EGPs e Au nos botões padrão sintetizados foram, em $\mu\text{g g}^{-1}$: 0,086, 0,188, 0,502, 0,68, 0,928, 1,082, 1,098, 4,02, 5,16 e 9,45. O método de preparo dos padrões, dos brancos e dos botões de Pb e Cu foi o mesmo.

8.3 Condições experimentais

Os valores de energia, diâmetro e frequência do feixe a serem utilizados foram estabelecidos de forma a se obter uma boa sensibilidade e baixo desvio padrão. O **Gráfico 16** mostra o comportamento do RSD em função da frequência utilizada. Apesar deste parâmetro influenciar pouco, frequências em torno de 10 Hz produziram sinais mais estáveis. As condições gerais deste experimento estão listadas na **Tabela 18**.

Após acertadas as condições experimentais, partiu-se para as análises, que foram realizadas em triplicata, incluindo-se o preparo das amostras ($n=9$). Seguindo-se recomendações encontradas na literatura, utilizou-se o ^{61}Ni como padrão interno e o modo de ablação foi pontual.

Analisou-se também botões dopados com Pb e Cu afim de se avaliar e corrigir as interferências isobáricas de $^{206}\text{Pb}^{2+}$ e $^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$ no $^{103}\text{Rh}^+$, pois as amostras originais contêm estes elementos em grandes quantidades, lembrando que o primeiro potencial de ionização do Pb é menor que do Ar (16 eV)³⁸.

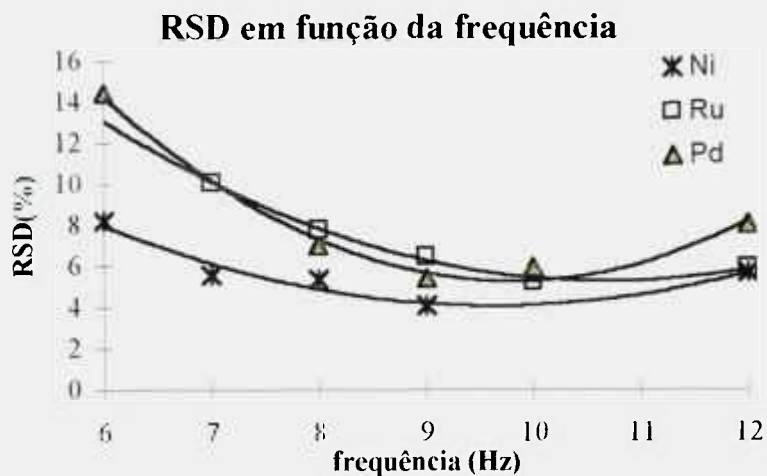


Gráfico 16: comportamento do RSD do Ni, Ru e Pd no botão padrão de $1,098 \mu\text{g g}^{-1}$, em função da frequência do feixe de energia 2,5 mJ e diâmetro em torno de $200 \mu\text{m}$.

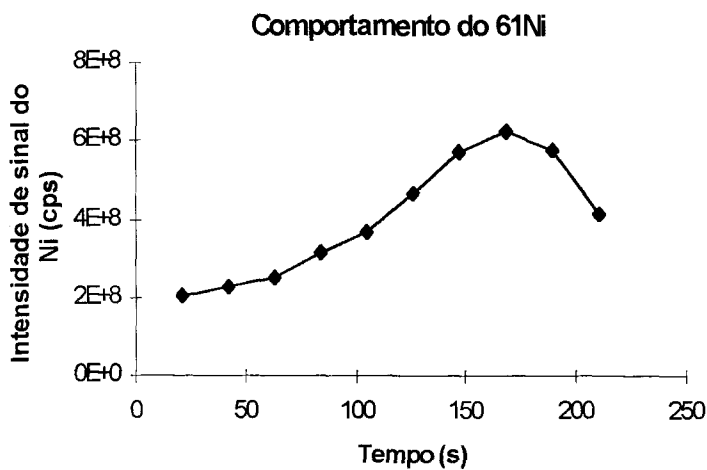
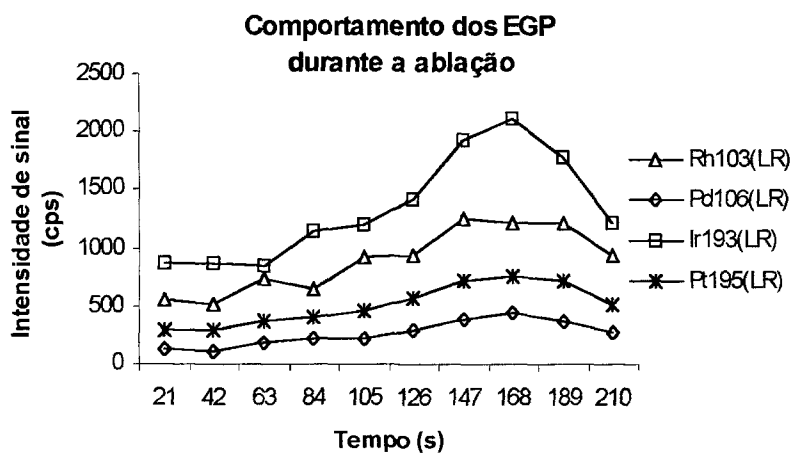
Tabela 18: condições experimentais de ablação.

Modo de ablação	pontual
Frequência	10 Hz
Energia do feixe no alvo	2,5 mJ
Diâmetro no alvo	$200 \mu\text{m}$

8.4 Resultados e discussão

8.4.1 Padrão interno

O modo de ablação pontual implica em uma variação grande de sinal durante a análise (ver item 6.3.2 *Estudo da variação do sinal para ablações sucessivas na mesma área*). No trabalho de Jarvis et al., o ^{61}Ni foi utilizado como padrão interno na correção destas flutuações de sinal³³. Pelos **Gráficos 17a e 17b**, pode-se observar que os elementos analisados apresentam um comportamento bastante similar ao ^{61}Ni , o que indica que este procedimento pode ser adotado com sucesso.



Gráficos 17a e 17b: comportamento dos elementos durante a ablação pontual no botão padrão de $0,188 \mu\text{g g}^{-1}$ nas seguintes condições: $E = 2,5 \text{ mJ}$, $f = 10 \text{ Hz}$ e diâmetro do feixe em torno de $200 \mu\text{m}$.

8.4.2 Homogeneidade das amostras

A homogeneidade das amostras é um fator de importância crucial para esta técnica analítica, uma vez que alguns pequenos pontos são escolhidos aleatoriamente para serem analisados. Para testar a representatividade destas análises pontuais, realizou-se um estudo da distribuição superficial dos EGP e Au em dois botões da amostra UMT-1, utilizando-se o teste F . Esta função estatística compara as variâncias de duas séries de observações, fornecendo como resultado o valor mínimo de probabilidade para o qual estas variâncias não sejam significativamente diferentes⁷⁵. Neste trabalho o teste F , foi utilizado para comparar a variâncias da medida a variância entre os 10 pontos analisados.

Procedimento

Realizou-se análises em 10 pontos diferentes, escolhidos de forma aleatória, em dois botões da amostra UMT-1. O valor de F obtido para cada elemento foi comparado ao valor de $F_{\text{crítico}}$.

Resultados e discussão

O **Gráfico 18** apresenta os valores de F de cada elemento em comparação com o $F_{\text{crítico}}$. Observa-se que o Au e a Pt apresentam variações de concentração ao longo da superfície do botão, indicando que resultados não representativos ou com alto desvio padrão podem ser obtidos, principalmente para o Au. Observou-se também uma pequena variação de concentração para o Pd. No entanto, de forma geral, os botões podem ser considerados homogêneos, indicando que o método de preparo está adequado para esta técnica analítica.

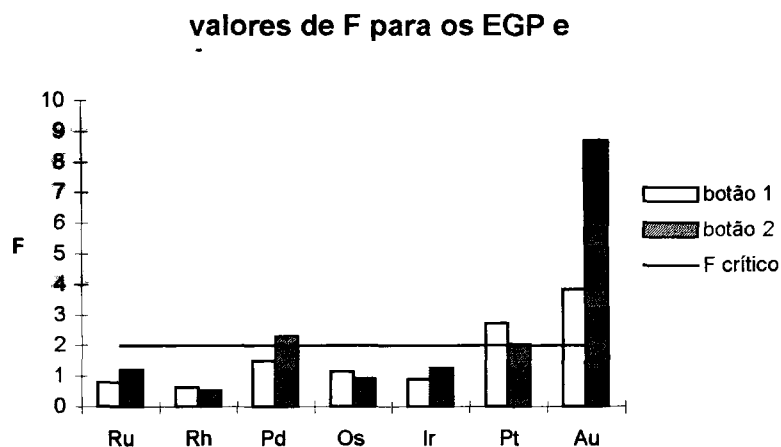


Gráfico 18: valores de F calculado para os resultados em dois botões das amostras UMT-1 em comparação ao F crítico ($F_c = 1,986$ para intervalo de confiança de 95%, com $n = 10$ e $k = 10$)

8.4.3 Correção para interferentes

A avaliação da formação de possíveis interferentes consiste em uma etapa importante do trabalho analítico. Para os elementos analisados nestes experimentos, observou-se que a presença de Cu e Pb, que se encontram em grandes quantidades na matriz, poderiam levar a um aumento de sinal na massa do Rh (103). Para se avaliar estes efeitos, preparou-se e analisou-se botões dopados com estes elementos.

Procedimento

Com a finalidade de se determinar a razão de formação de interferentes na região do ^{103}Rh , avaliou-se a intensidade de sinal nessa massa analisando-se:

3 botões brancos contendo apenas Cu (5, 10 e 15 mg, adicionadas no processo de síntese)

1 botão branco contendo apenas Pb (quantidade inicial adicionada: 10 mg)

Resultados e Discussão

No **Gráfico 19** pode-se observar o comportamento de sinal na massa 103, obtido analisando-se o botão branco da amostra e o botão dopado com Pb, em função da intensidade de sinal do $^{206}\text{Pb}^+$. O sinal resulta da formação de $^{206}\text{Pb}^{2+}$.

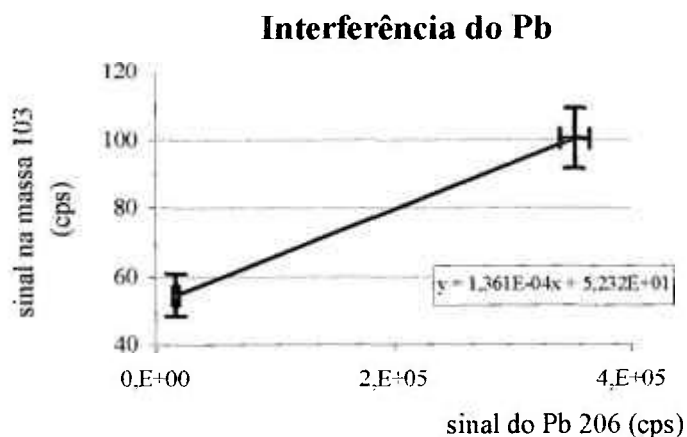


Gráfico 19: curva da intensidade de sinal obtida na massa do ^{103}Rh , analisando-se os botões branco e branco + Pb (10 mg). O sinal corresponde à formação de $^{206}\text{Pb}^{++}$, e a equação representa o sinal na massa 103 em função do sinal do ^{206}Pb .

A intensidade de sinal na massa 103 em função da quantidade de Cu presente nos botões está representada no **Gráfico 20**. Observa-se um comportamento linear nesta faixa para a formação de $^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$ em função do sinal do $^{63}\text{Cu}^+$.

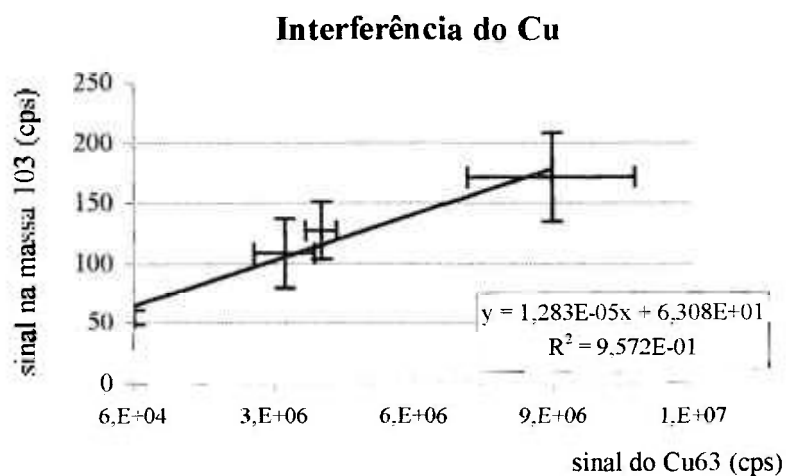


Gráfico 20: intensidade de sinal obtida analisando-se o branco da amostra e os 3 botões dopados com Cu. A equação relaciona o sinal na massa 103 em função do sinal do ^{63}Cu obtida com a regressão linear simples.

Estimando-se a razão de formação dos interferentes na massa 103, através das equações obtidas acima (medindo-se o sinal do $^{206}\text{Pb}^+$ e do $^{63}\text{Cu}^+$ nos botões das amostras UMT-1 e WPR-1) foi possível corrigir o valor de concentração do Rh.

8.4.4 Limite de detecção e sensibilidade

A sensibilidade foi calculada como uma resposta média obtida por unidade de concentração, considerando-se todos os botões padrão. Os valores de limite de detecção (3σ) correspondem à repetidas análises do branco ($n=6$).

Resultados e Discussão

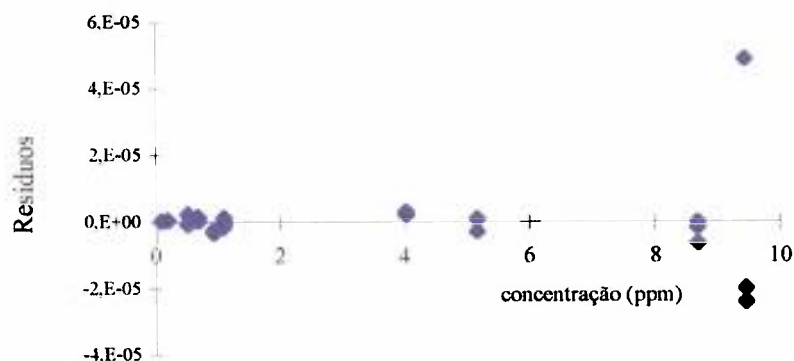
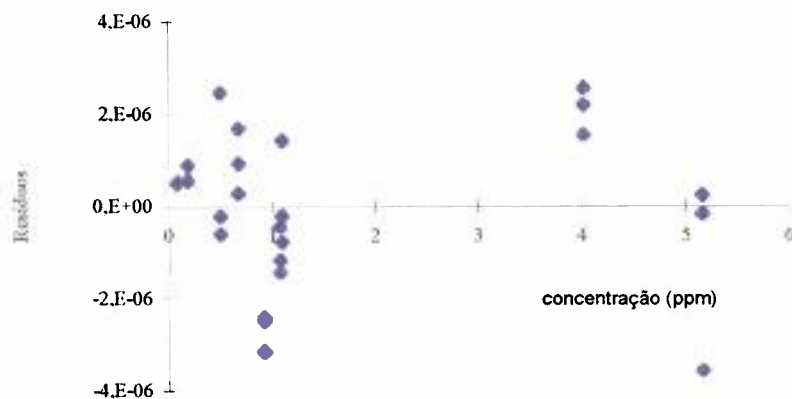
Os valores de sensibilidade e limite de detecção obtidos estão listados na **Tabela 19**. Estes resultados são bastante superiores àqueles obtidos com o uso do sistema IR-Q-ICPMS³³, como era de se esperar.

Tabela 19: limite de detecção no material geológico (já corrigido pelo fator de concentração) e sensibilidade obtida (referente aos botões pré concentrados).

Elemento	Este trabalho		Trabalho de Jarvis ³³	
	Limite de detecção (ng g ⁻¹)	Sensibilidade (cps μg ⁻¹ g)	Limite de detecção (ng g ⁻¹)	Sensibilidade (cps μg ⁻¹ g)
Ru	3,5	551	50	333
Rh	0,3	4032	50	247
Pd	1,4	1111	80	405
Os	0,2	1800	60	690
Ir	0,2	6492	50	537
Pt	7	2033	90	243
Au	0,7	6003	10	245

8.4.5 Quantificação

Pela análise de resíduos foi possível observar que a curva não mantém a linearidade no intervalo de 0,086 a 9,45 $\mu\text{g g}^{-1}$. Este comportamento foi observado para todos os elementos e está exemplificado para a Pt, no **Gráfico 21a**. Segundo estudos realizados anteriormente (ver *Capítulo 8*), quando se dispõem de um número suficiente de padrões, a RLS no intervalo de análise deverá fornecer resultados confiáveis. Com base no Gráfico 20a e no prévio conhecimento da concentração dos elementos nos materiais de referência UMT-1 e WPR-1 fez-se uma estimativa deste intervalo. Os resíduos para este novo ajuste estão plotados no **Gráfico 21b**, no intervalo de 0,086 a 5,16 $\mu\text{g g}^{-1}$, e não apresentaram nenhuma anormalidade. No caso do Os, a curva de calibração foi obtida analisando-se os padrões até 1,098 $\mu\text{g g}^{-1}$. As análises foram realizadas em triplicata e o ^{61}Ni utilizado como padrão interno.

Resíduos Pt194, RLS com todos os padrões**Resíduos Pt194, RLS até 5,16 ppm**

Gráficos 21a e 21b: Plotagem de resíduos para a ^{194}Pt , correspondente ao ajuste pela RLS considerando-se todos os padrões disponíveis e RLS em um intervalo pré fixado.

Os resultados obtidos para as 2 calibrações podem ser observadas nos **Gráficos 22a e 22b**, sendo sensivelmente superiores para o RLS no intervalo pré fixado: a exatidão passou de uma média de mais de 20% para menor que 16,7% (Au na amostra WPR-1).

Como para o Os o certificado apresenta apenas um valor de referência, os resultados obtidos para este elemento não foram incluídos neste cálculo.

Os valores finais de concentração para as amostras UMT-1 e WPR-1 estão listados na **Tabela 20**, juntamente com os valores recomendados, e representam os valores médios obtidos nas triplicatas para os 3 botões de cada amostra (n=9). O modo de quantificação foi a RLS fixando-se previamente a faixa de concentração (as curvas de calibração obtidas estão apresentadas no APÊNDICE 2). Os valores de Rh encontram-se corrigidos para os interferentes. O alto desvio padrão obtidos para o Au, Pt e Pd podem ser atribuídas à distribuição não homogênea destes elementos nas amostras.

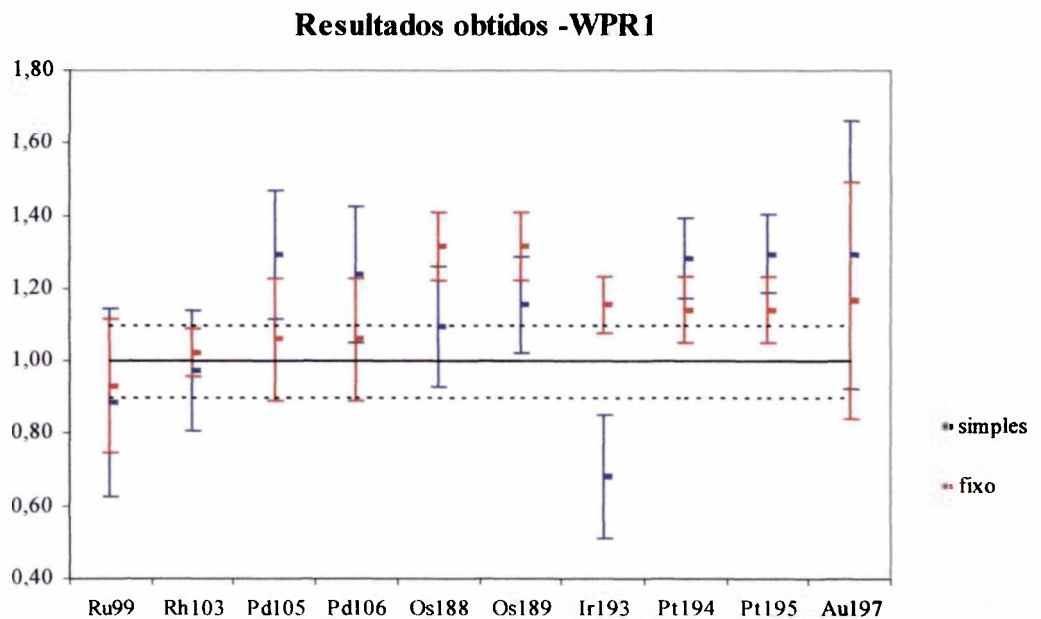
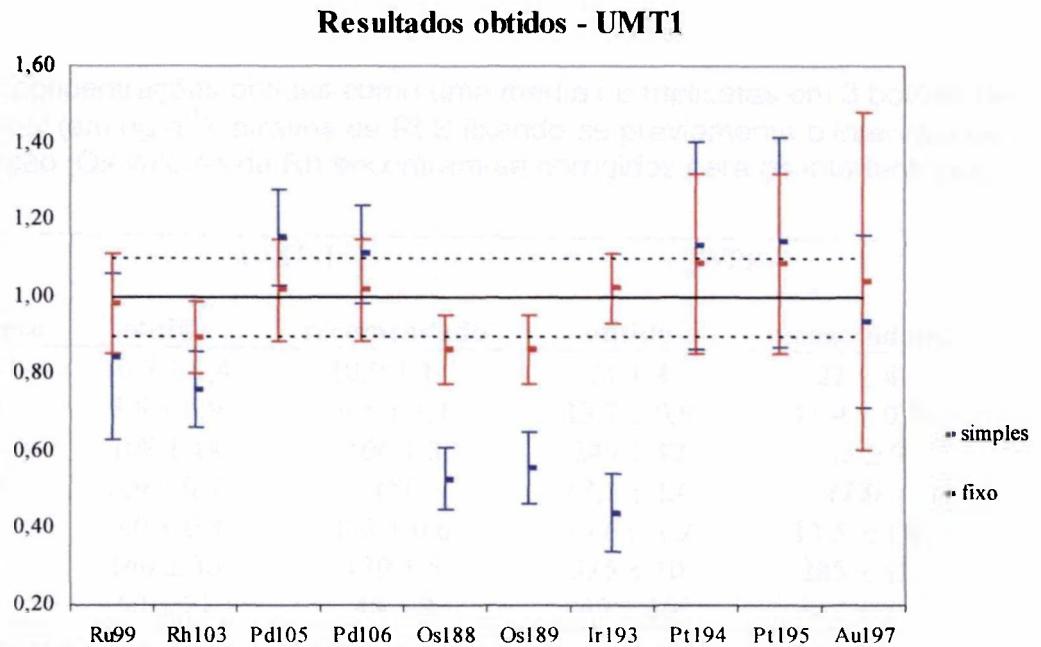


Gráfico 22a e 22b: resultados obtidos para as amostras UMT-1 e WPR-1, normalizados pelo valor de referência pela RLS com todos os padrões e com intervalo pré-fixado.

Tabela 20: concentrações obtidas como uma média de triplicatas em 3 botões de cada material (em ng g^{-1}), através de RLS fixando-se previamente o intervalo de concentração. Os valores de Rh encontram-se corrigidos para os interferentes.

Elemento	UMT-1		WPR-1	
	obtido	recomendado	obtido	recomendado
Ru	$10,7 \pm 1,4$	$10,9 \pm 1,5$	21 ± 4	22 ± 4
Rh	$8,5 \pm 0,9$	$9,5 \pm 1,1$	$13,7 \pm 0,9$	$13,4 \pm 0,9$
Pd	108 ± 14	106 ± 3	249 ± 42	235 ± 9
Os*	$6,9 \pm 0,7$	(8)	$17,1 \pm 1,6$	(13)
Ir	$9,0 \pm 0,8$	$8,8 \pm 0,6$	$15,6 \pm 1,2$	$13,5 \pm 1,8$
Pt	140 ± 30	129 ± 5	325 ± 30	285 ± 12
Au	50 ± 21	48 ± 2	49 ± 16	42 ± 3

*Para este elemento o certificado apresenta apenas um valor de referência.

8.4.6 Conclusões

A qualidade das curvas de calibração obtidas indicam que o processo de síntese destes padrões é adequado, fornecendo resultados com exatidão melhor que 16,7%. Este procedimento resolve o principal problema da técnica de LA-HR-ICPMS, que é a falta de materiais de referência.

Os estudos realizados enfatizam a importância da utilização de padrões na faixa de concentração analisada, indicando que procedimentos de extrapolação podem levar a resultados inexatos.

Esta metodologia foi capaz de fornecer resultados com exatidão melhor que 20% para os EGP e Au (exceto Os), em materiais geológicos pré concentrados pela técnica de fusão coletora, no intervalo de concentração de 0,1 a 5 $\mu\text{g g}^{-1}$.

CAPÍTULO 9: Conclusões

O principal objetivo do trabalho, que consistiu em estudos fundamentais do acoplamento laser – ICPMS foi atingido. Avaliou-se a estabilidade do sistema e a importância de cada um dos parâmetros do laser na otimização das condições experimentais, observando-se que para o sistema utilizado neste trabalho o parâmetro crítico na obtenção de resultados com boa precisão e exatidão é a intensidade do feixe, que deve ser da ordem de 10^9 W cm^{-2} .

Para este sistema não foi observado nenhum indicio de fracionamento entre elementos com massa e potencial de ionização diferentes, e a sensibilidade obtida para os elementos nos padrões de vidro do NIST foi equivalente aos dados encontrados na literatura para sistemas similares. Para os elementos do grupo da platina e Au em materiais geológicos só havia dados obtidos com o sistema IR-laser acoplado a um ICP-MS quadrupolo, de modo que este trabalho introduziu novos dados na literatura.

Para os padrões de vidro do NIST, determinou-se a concentração de alguns elementos a níveis de décimos e centésimos de $\mu\text{g g}^{-1}$ com exatidão melhor que 12% e para os EGPs e Au, cuja concentração nos botões foi em torno de décimos de $\mu\text{g g}^{-1}$ a exatidão dos resultados foi melhor que 17%. Observou-se nestes procedimentos de quantificação a importância da homogeneidade das amostras e do tipo de ajuste utilizado na obtenção das curvas analíticas. Análises pontuais e lineares foram realizadas com bons resultados, indicando que esta técnica pode ser utilizada nas análises com alta resolução espacial.

Desta forma, a técnica mostrou-se extremamente promissora na análise de materiais sólidos, fornecendo resultados de forma rápida (em torno de 3 a 4 minutos por amostra) e simples, dispensando grande parte das etapas químicas envolvidas nas análises via úmida.

APÊNDICE 1

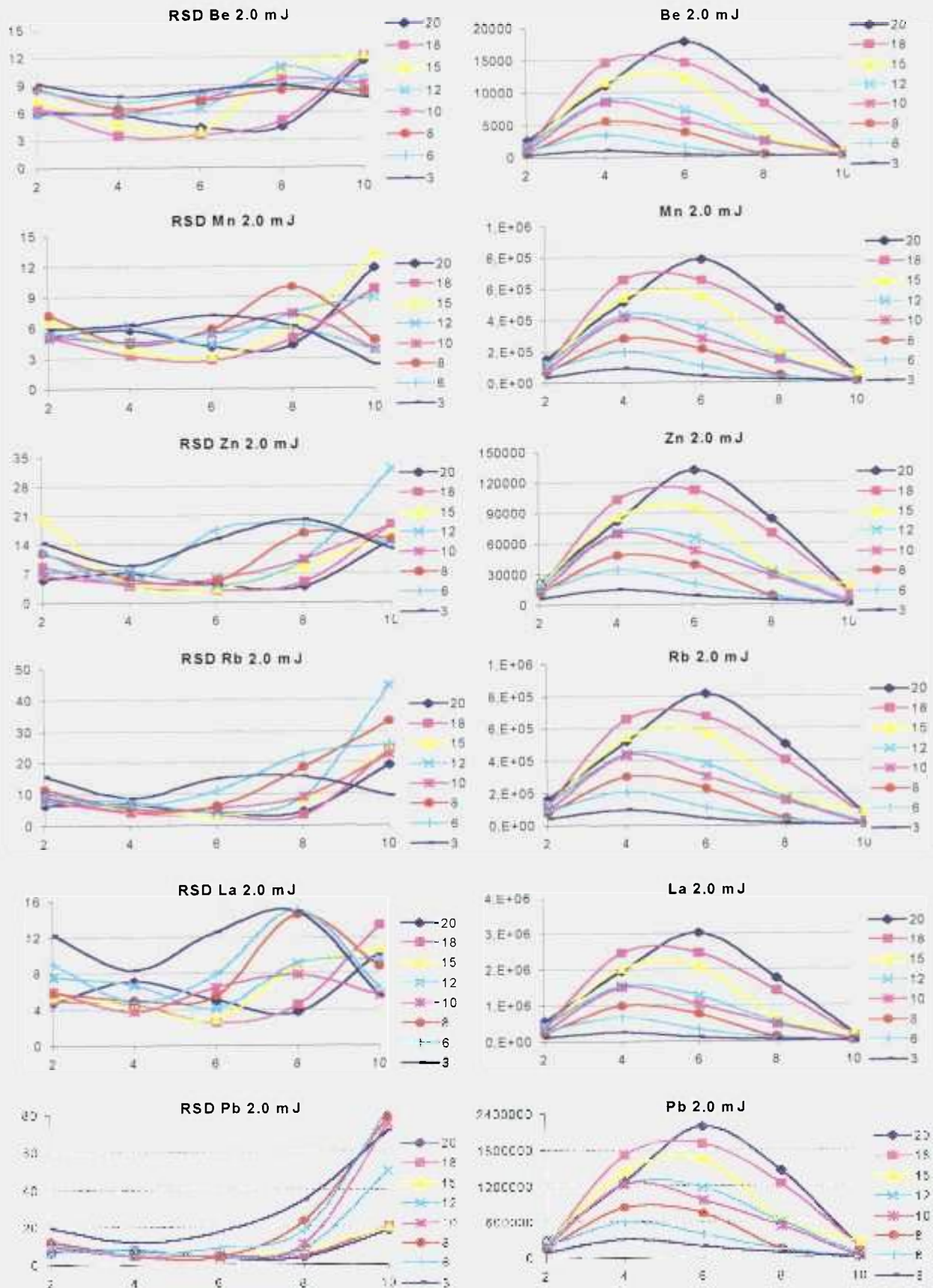
Gráficos referentes aos estudos de comportamento do sinal durante a ablação do padrão NIST612 - procedimentos de otimização dos parâmetros do laser.

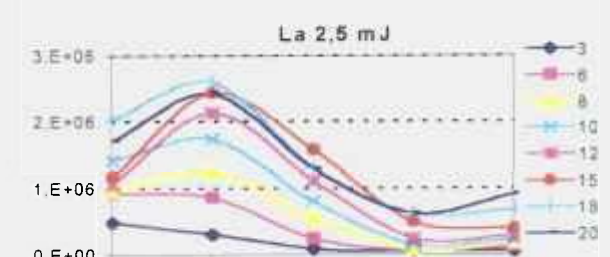
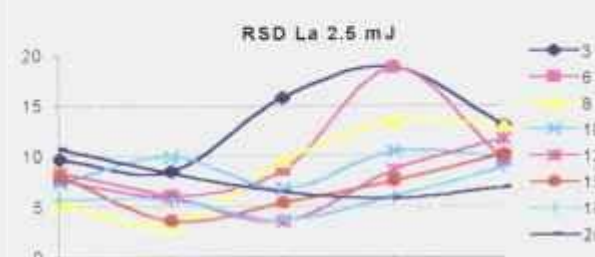
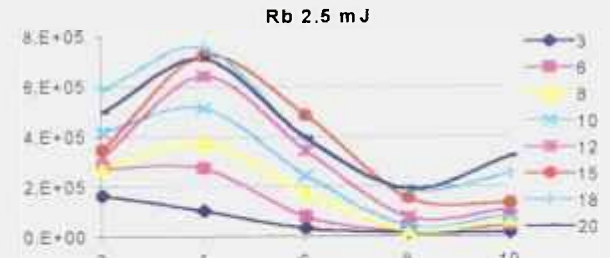
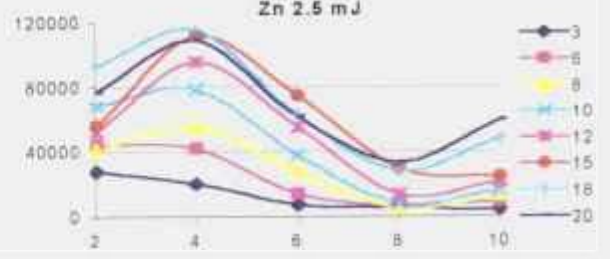
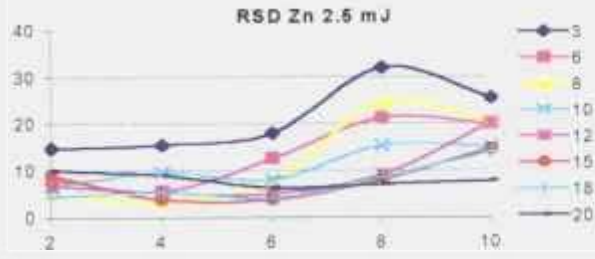
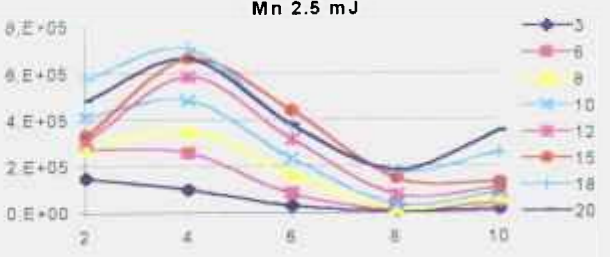
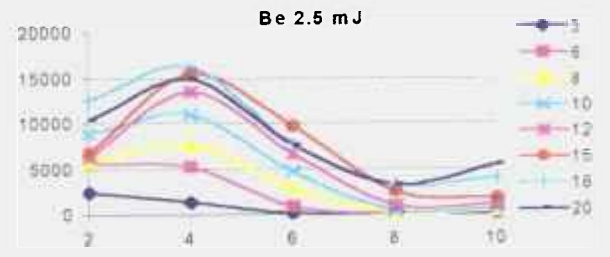
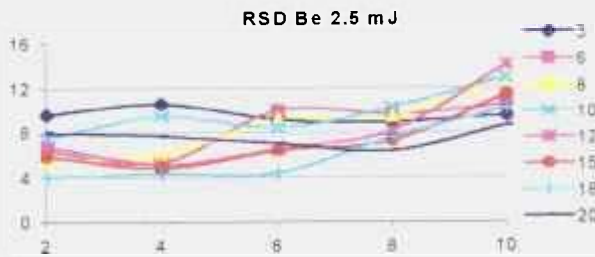
Os gráficos a seguir foram obtidos nos estudos de comportamento e otimização do sistema *LA-HR-ICPMS*, utilizando-se o material de referência NIST612. Variou-se a frequência, a energia e o diâmetro do feixe, medindo-se a intensidade de sinal e desvio padrão.

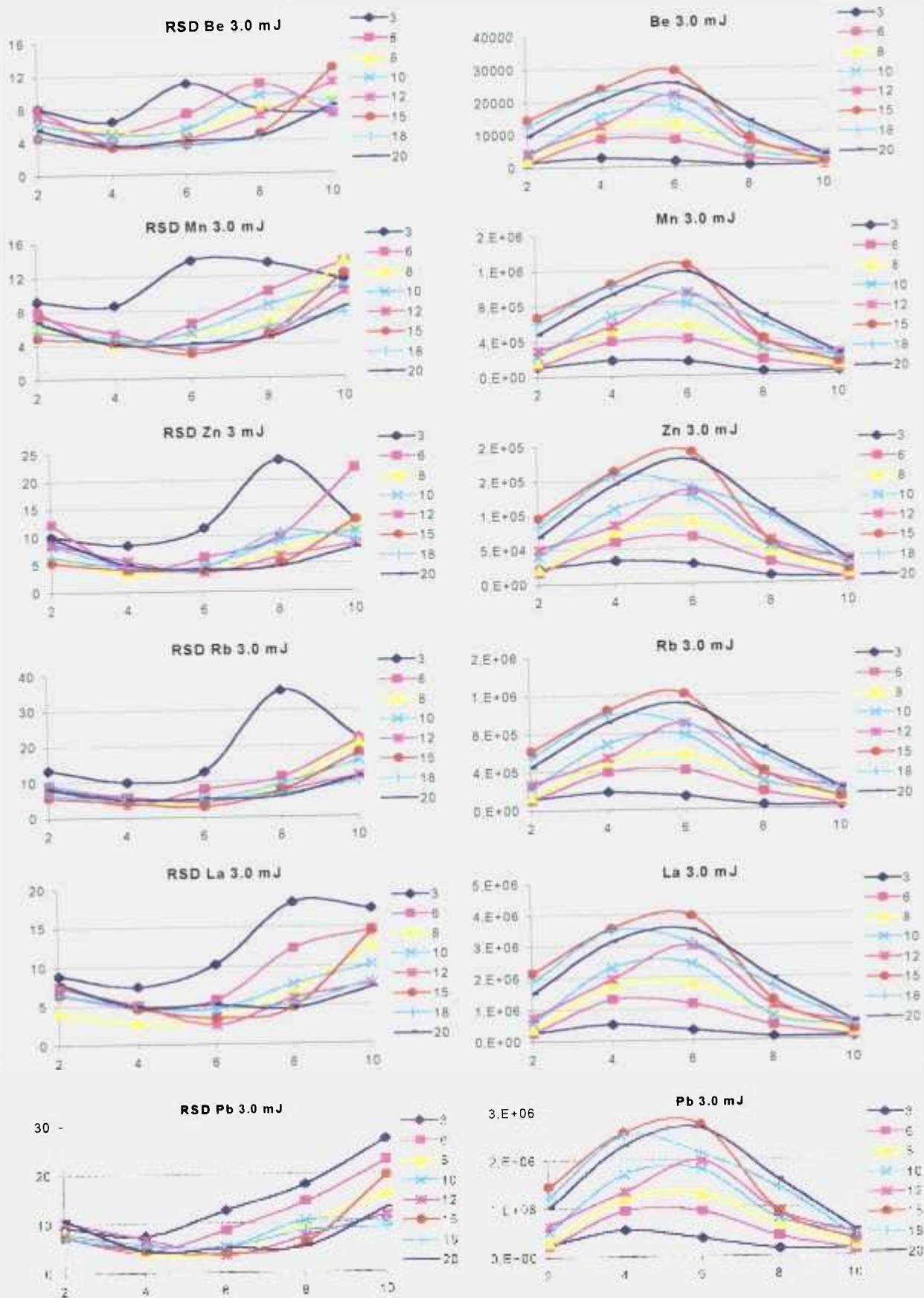
Foram plotados os valores de desvio padrão relativo e intensidade de sinal em função do diâmetro nominal, ou *spot size* do feixe (*ss*), afim de se avaliar o comportamento analítico nas mais diversas condições de ablação. Devido ao grande número de gráficos resultantes, não foram plotados os nomes das variáveis *x* e *y* nas figuras. Explica-se a seguir:

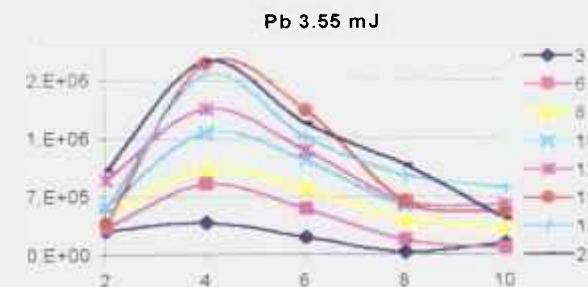
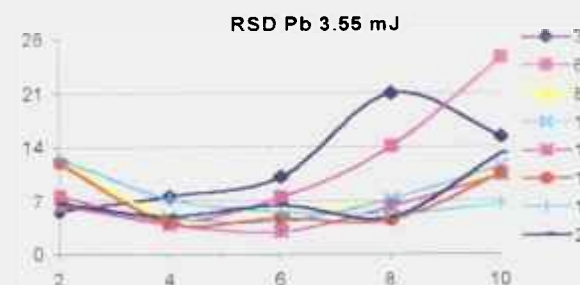
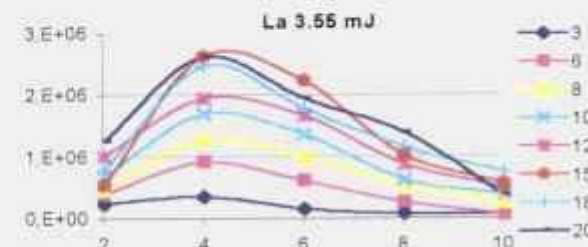
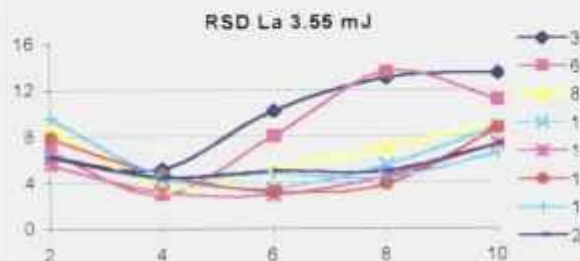
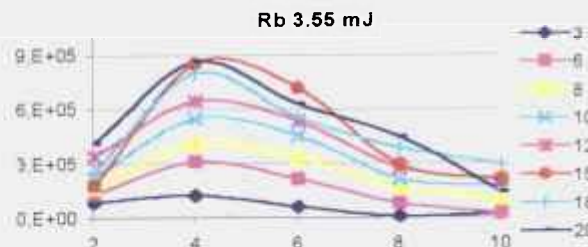
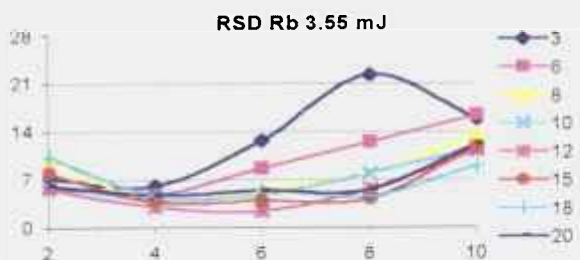
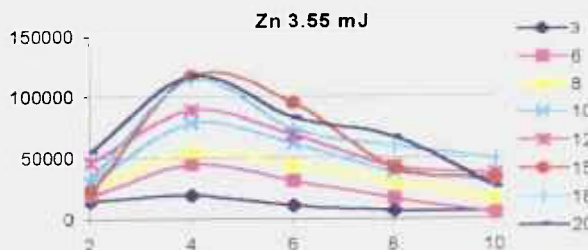
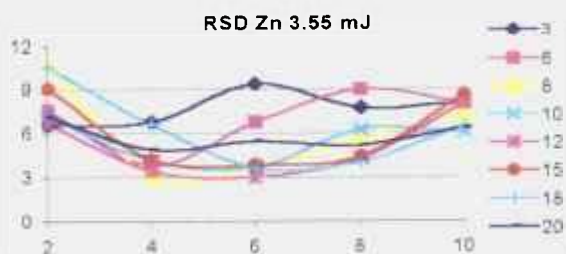
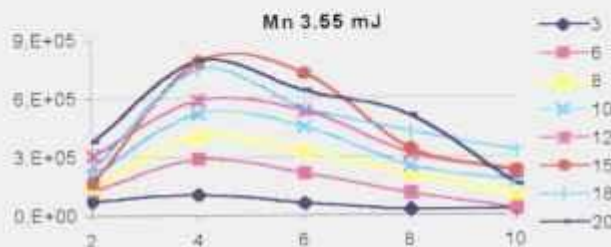
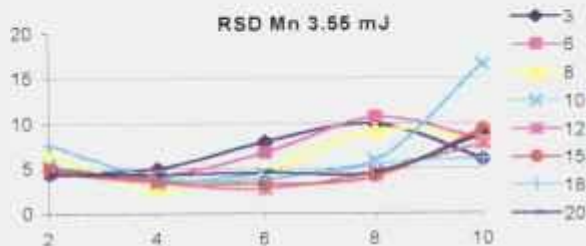
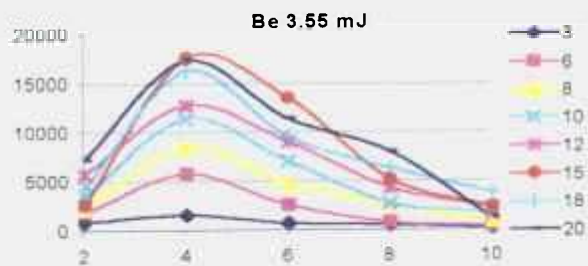
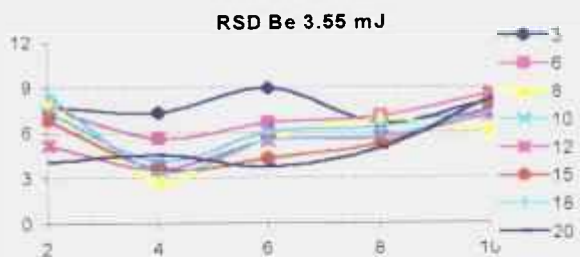
- cada página contém os gráficos correspondentes a uma dada energia (de 2 a 4 mJ, com intervalos de 0,5 mJ);
- no eixo *x* está sempre representado o diâmetro nominal, ou *ss*;
- nos gráficos da primeira coluna estão plotados os valores de RSD em % e nos da segunda coluna, os de intensidade de sinal em contagens por segundo (cps), para cada um dos elementos avaliados, nas diferentes frequências utilizadas.

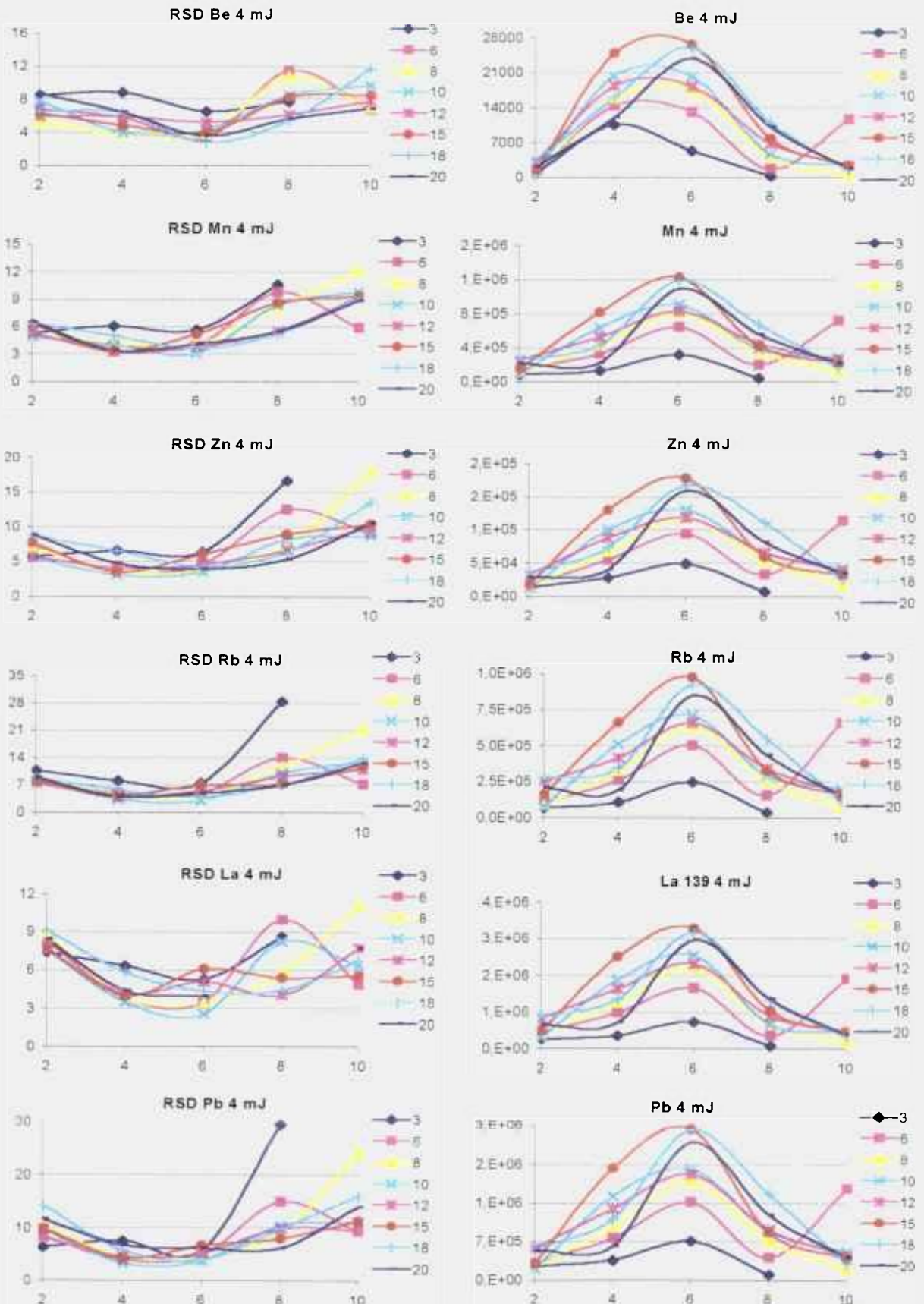
As principais observações podem ser encontradas na Dissertação (item 6.2 *Otimização dos parâmetros do laser*), sendo a mais relevante a similaridade do comportamento para os diferentes elementos.











APÊNDICE 2:

Curvas analíticas utilizadas na quantificação dos elementos do grupo da platina e ouro nos materiais geológicos de referência

Condições experimentais:

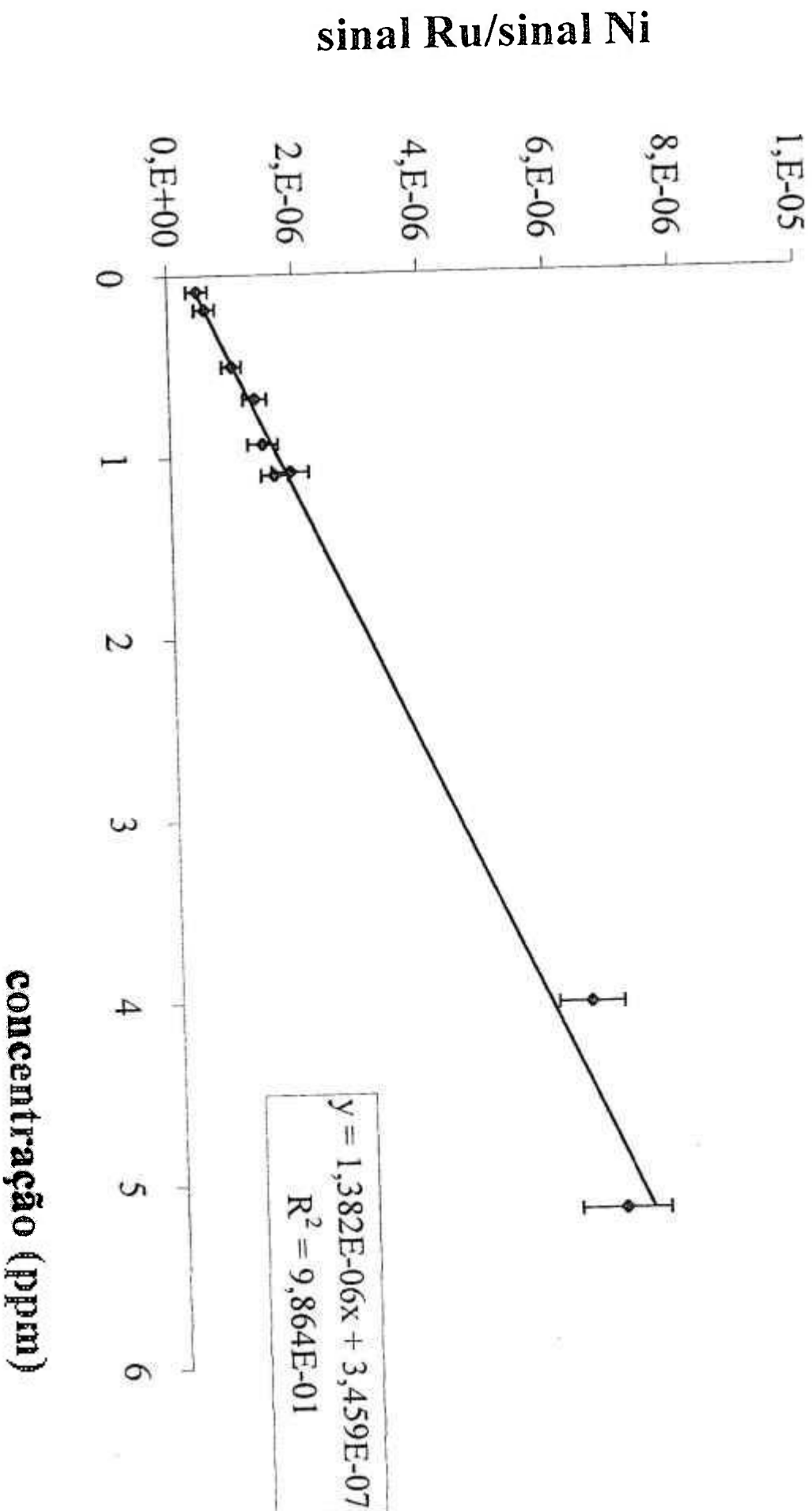
$$E = 2,5 \text{ mJ}$$

$$f = 10 \text{ Hz}$$

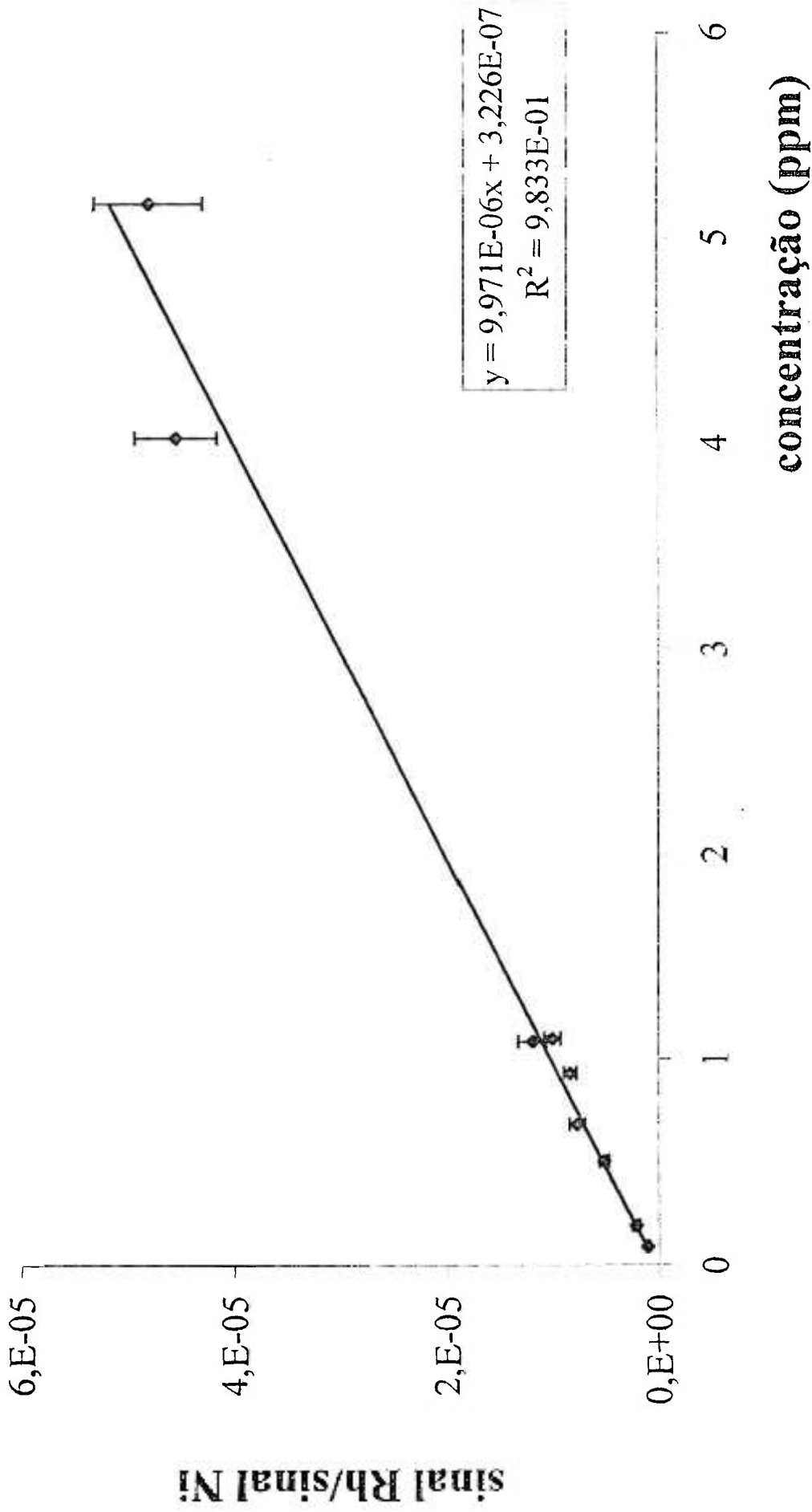
diâmetro no alvo = 200 μm

modo de ablação: pontual

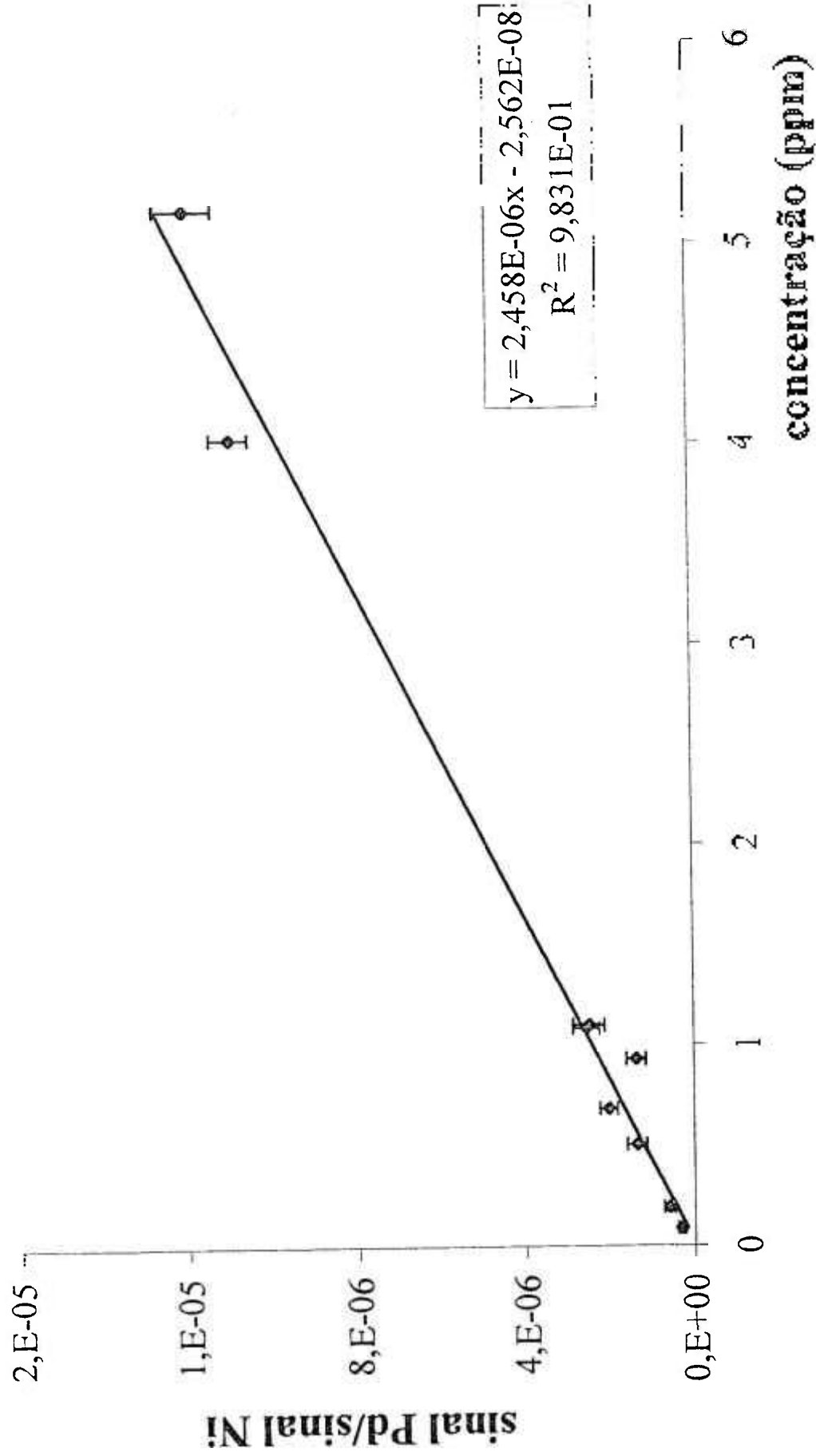
Curva de calibração RM 99



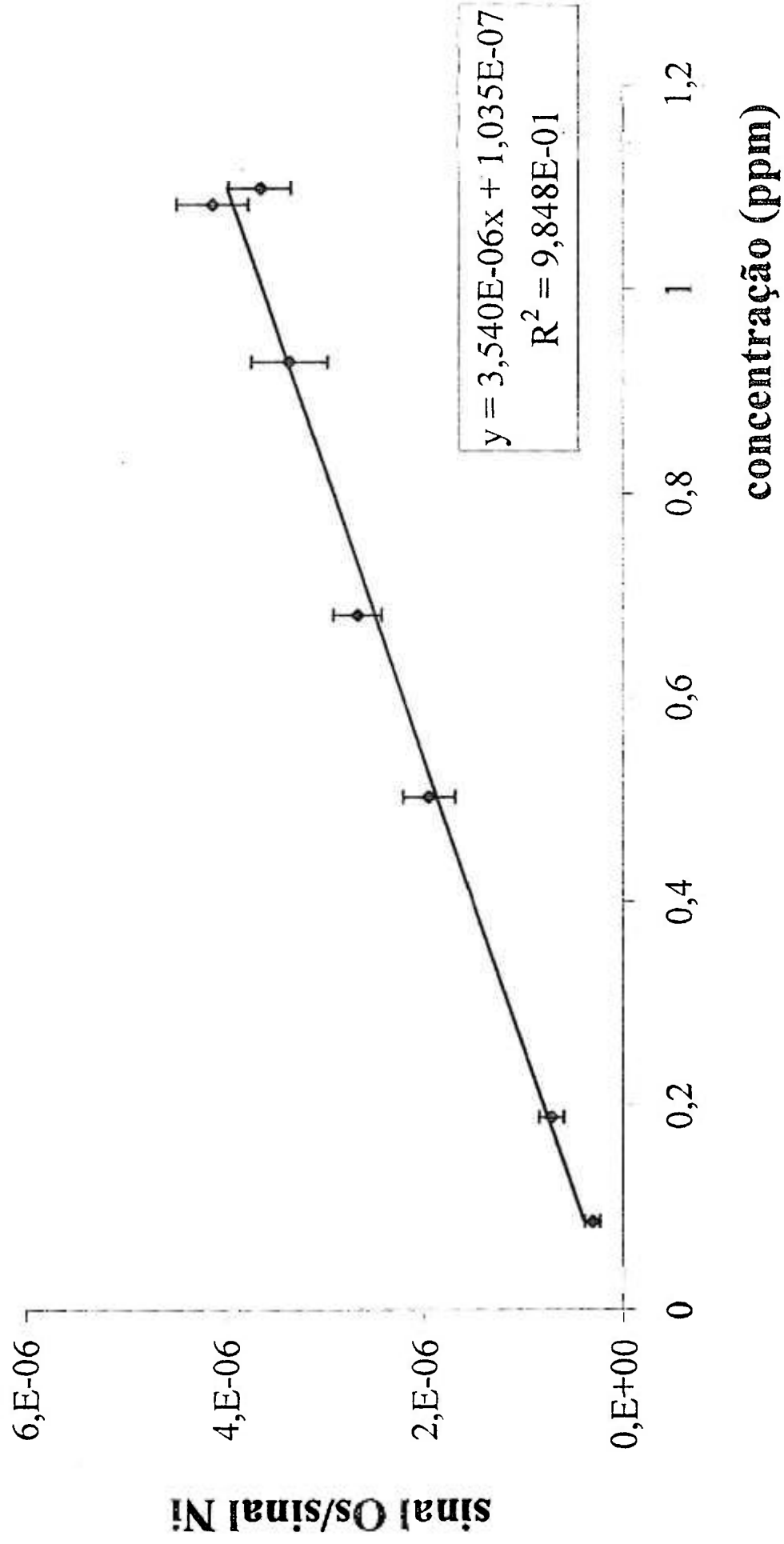
Curva de calibração Rh 103



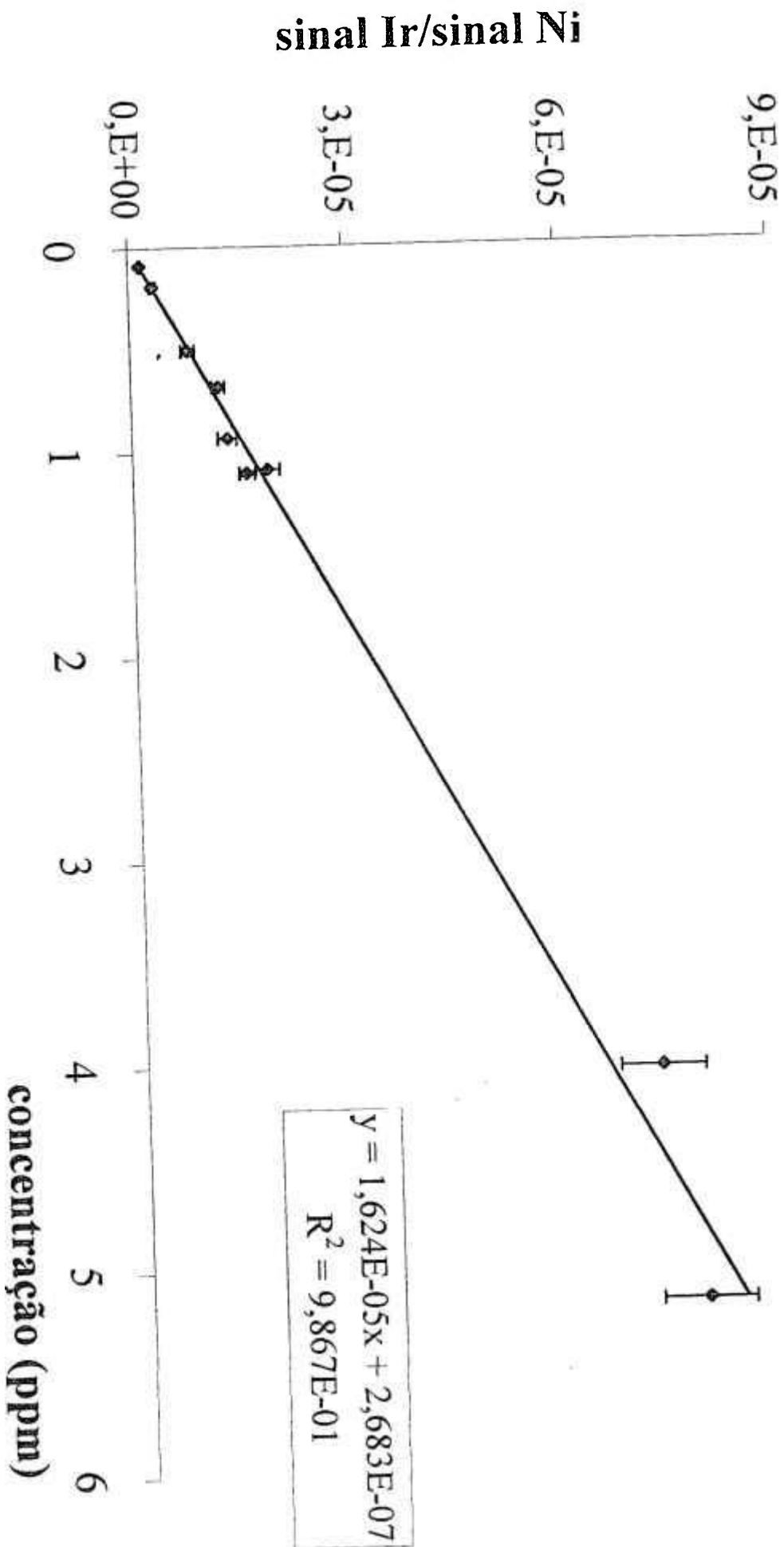
Curva de calibração Pd 105



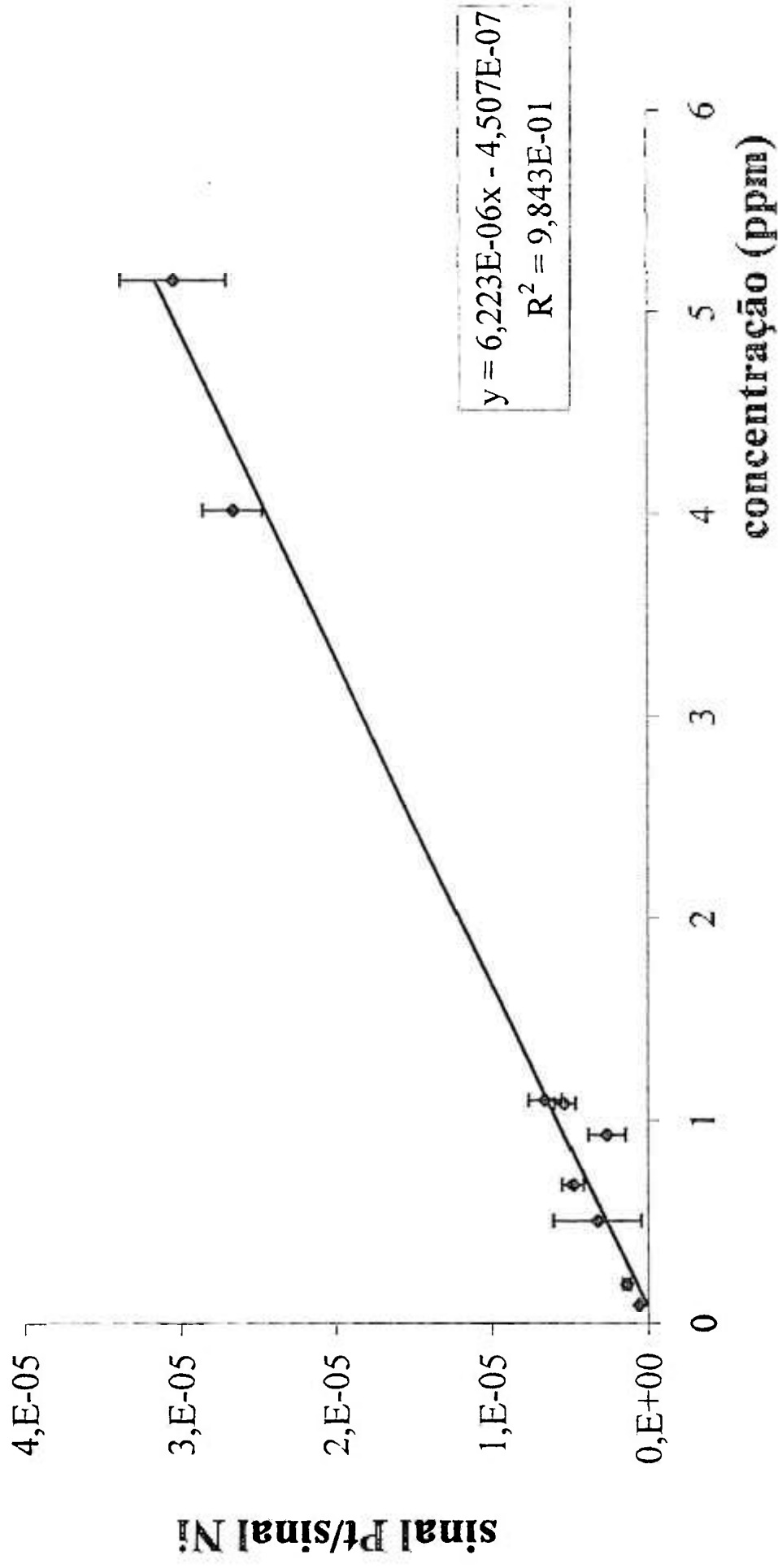
Curva de calibração Os 188



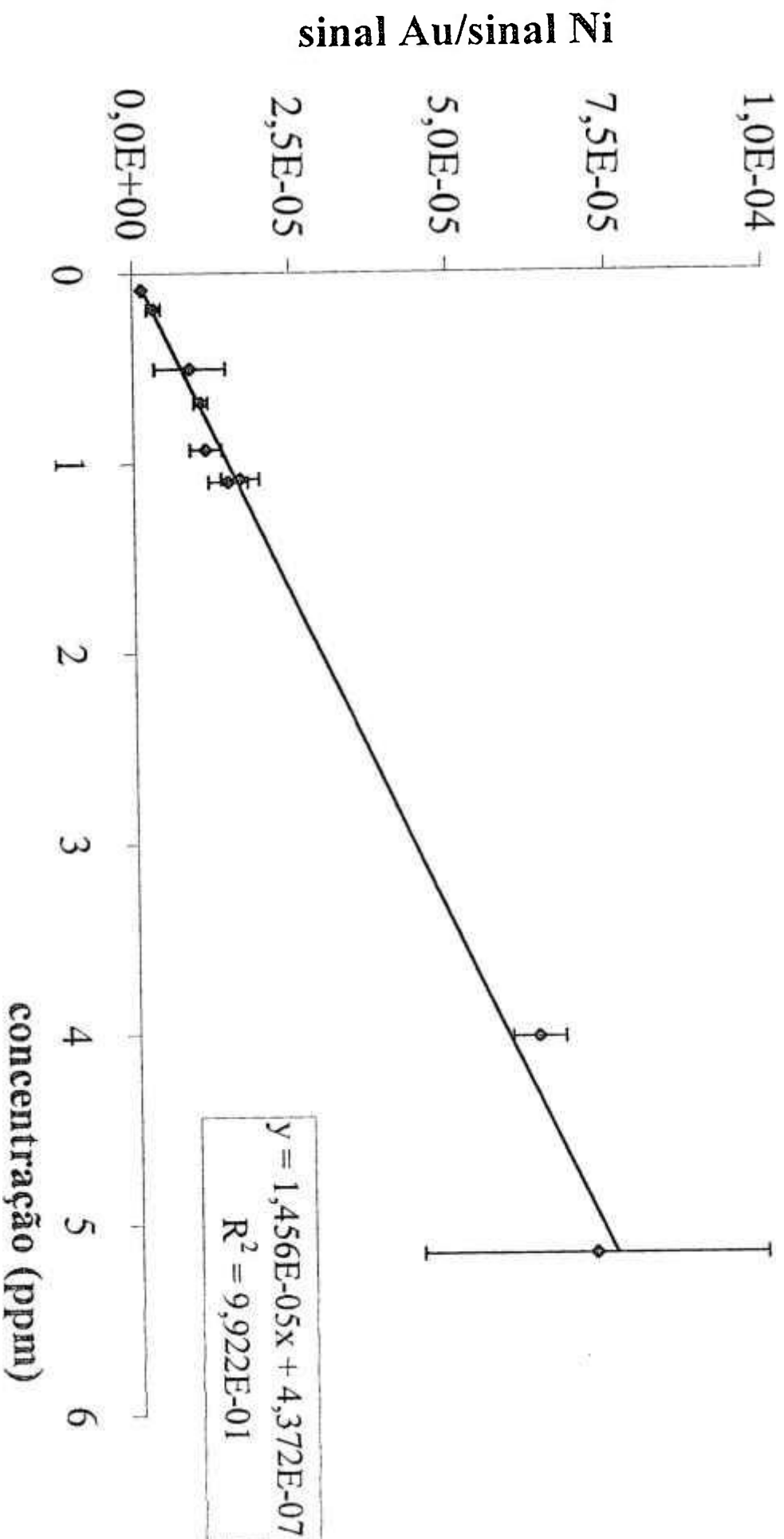
Curva de calibração Ir 193



Curva de calibração Pt 194



Curva de calibração Au 197



ANEXO 1: Trabalho publicado no Anais da VII CGEN, Congresso
Geral de Energia Nuclear, 1998

*Análise de amostras sólidas pela técnica de ablação a laser-HR-ICPMS
(LA-HR-ICPMS)*

ANÁLISE DE AMOSTRAS SÓLIDAS PELA TÉCNICA DE ABLAÇÃO A LASER-HR-ICPMS (LA-HR-ICPMS)

Elisa Kayo Shibuya, Jorge Eduardo de Souza Sarkis

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP
Caixa Postal 11049
CEP 05508-900, São Paulo, Brasil

RESUMO

A técnica de ablação a laser conjugada a um espectrômetro de massa é uma das técnicas mais importantes de análise direta de materiais sólidos. A caracterização inicial destes equipamentos e os estudos de suas figuras de mérito são frequentemente realizadas utilizando-se os padrões certificados de vidro do NIST. Neste trabalho os padrões NIST611, 614 e 616 serão utilizados na quantificação de alguns elementos no padrão NIST612. Serão apresentados também resultados obtidos para os elementos do grupo da platina (EGP) e Au em materiais geológicos de referência. As amostras e os padrões sintéticos foram preparadas pela técnica de fire assay utilizando como coletor o NiS. A exatidão dos resultados obtidos foram melhores que 7,0 % para o vidro e melhores que 16,7 % para os EGP.

Palavras-chave: ablação a laser, ICPMS, EGP, materiais geológicos, vidros.

I. INTRODUÇÃO

A espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) é uma das técnicas mais sensíveis de análise multielementar da atualidade. Por alcançar baixíssimo limite de detecção (da ordem de ng.g^{-1} para quase todos os elementos) é ideal na análise de elementos traços, e vem sendo aplicada em diversas áreas da ciência e tecnologia [1,2].

A diferença básica entre a espectrometria de massa convencional e a espectrometria de massa com fonte de plasma, é que neste último caso os íons são gerados em um plasma de argônio sustentado por um gerador de rádio-frequência. Este sistema de ionização é denominado ICP (*inductively coupled plasma*), ou fonte de plasma induzido, e pode ser acoplada tanto a um espectrômetro de massa, quanto em um espectrômetro de emissão atômica (ICP-AES)[3]. O primeiro aparelho comercial utilizando fonte de plasma (ICP-AES) foi lançado em 1974 (sendo o ICP uma fonte apenas de excitação de elétrons), e a técnica de ICP-MS foi desenvolvido em 1975[4], por Alan Gray.

A espectrometria de massa apresenta três vantagens principais sobre a de emissão atômica: limites de detecção mais baixos, facilidade na identificação dos espectros e a capacidade de se determinar razão isotópica dos elementos. A principal dificuldade apresentada por esta técnica são as interferências espectrais, principalmente a formação de íons poliátômicos.

O método usual de introdução de amostras nos espectrômetros é através da nebulização de soluções, denominada via úmida. No entanto, existem algumas dificuldades relacionadas às análises via úmida, como a possibilidade de perda dos elementos voláteis ou contaminação das amostras durante seu preparo. Outra grande dificuldade encontrada são as interferências espectrais devido à presença de grandes quantidades de íons de hidrogênio e oxigênio. Além disso, as amostras a serem analisadas podem ser de difícil dissolução, como no caso de materiais cerâmicos, tornando este processo demorado e extremamente trabalhoso.

Visando minimizar o número de etapas químicas envolvidas nos métodos de preparo das amostras, algumas técnicas de análise direta de materiais sólidos vêm sendo desenvolvidas, dentre elas o acoplamento ablação a laser-ICPMS. Esta técnica faz uso de um feixe laser de alta potência como fonte de vaporização de pequenas frações de amostras sólidas, e foi desenvolvida por Alan Gray, em 1985 [5].

Nos últimos anos, esta técnica vem recebendo atenção crescente, sendo aplicada principalmente na análise de materiais sintéticos (vidros, cerâmicas e ligas) [6,7,8] e materiais geológicos [9]. O desenvolvimento de sistemas que emitem feixes na faixa do ultravioleta (UV-266 nm) tem fornecido resultados cada vez melhores, pois nesta região do espectro eletromagnético, a interação laser-material varia menos com as características da matriz. A

ablação é mais uniforme e efetiva, fornecendo limites de detecção mais baixos [10].

A principal dificuldade relacionada ao uso desta técnica analítica refere-se à obtenção das curvas de calibração. Os materiais utilizados como padrões externos devem possuir propriedades termo ópticas similares às da amostra, pois a interação laser-material depende forte e diretamente destes parâmetros [11].

Verifica-se na literatura, que os estudos das figuras de mérito desta técnica de análise direta são realizadas utilizando-se os padrões certificados de vidro do NIST (*National Institute of Standard and Technology*). Portanto estes padrões encontram-se bem caracterizados e são ideais na avaliação inicial do equipamento.

Neste trabalho, serão apresentados os resultados analíticos obtidos através do acoplamento UV LA-HR-ICPMS, na quantificação de alguns elementos certificados no padrão de vidro NIST612. Resultados obtidos para os elementos do grupo da platina (EGP) e ouro em materiais geológicos de referência UMT-1 e WPR-1 (Canmet, Canada) também serão apresentados [12,13].

II. PARTE EXPERIMENTAL

Materiais Analisados: Os elementos do grupo da platina (Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt) e o ouro nas amostras geológicas de referência, foram pré-concentradas pela técnica de *fire-assay* utilizando como coletor o sulfeto de níquel [12,13,14]. A quantificação destes elementos foi realizada por meio de uma curva de calibração externa, obtida através de padrões sintéticos preparados pela mesma técnica. O ^{61}Ni foi utilizado como padrão interno e a formação de interferentes na massa 103 (Rh) foi avaliada através da análise de botões de NiS dopados com Cu e Pb.

A quantificação dos elementos certificados (Rb, Sr, La, Pb, Th e U) no padrão NIST612 foi realizada através de curvas de calibração obtidas utilizando-se os outros padrões de vidro disponíveis: NIST611, 614 e 616. O alumínio foi escolhido como padrão interno neste trabalho seguindo-se recomendações encontradas na literatura [15]. Sendo um elemento da matriz, de concentração constante nos diferentes padrões certificados, sua determinação torna-se desnecessária.

Equipamentos Utilizados: Utilizou-se um laser operando na frequência quadruplicada de 266 nm, LUV Gen3, Merchantek, acoplado a um espectrômetro de massa de alta resolução, Element, da Finnigan MAT.

O laser pode ser operado segundo as condições apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1. Parâmetros operacionais do laser para o equipamento LUV Gen3.

	Controle nominal no equipamento	Valor do parâmetro real
<i>Diâmetro</i>	"spot size" de 1 a 10 em uma escala linear	Diâmetro da cavidade entre 5 e 350 μm
<i>Potência</i>	PFN, de 5 a 100%, com intervalo de 5%	de 0,01 mJ a 4,0 mJ
<i>Frequência</i>	de 1 a 20 Hz, com intervalo de 1 Hz	de 1 a 20 Hz

A alta resolução do espectrômetro utilizado é fornecida por uma conjugação de campos magnético e eletrostático que apresentam uma geometria Nier Johnson reversa, sendo que a resolução $m/\Delta m$ pode chegar a 7000.

III. DISCUSSÕES E RESULTADOS

As melhores condições de operação do laser (frequência e potência) e do ICP-MS, para cada uma das matrizes, foram estipuladas estudando-se a sensibilidade e precisão dos dados obtidos, e encontram-se listados na Tabela 2.

TABELA 2. Parâmetros utilizados nos dois experimentos

	Espectrômetro de massa	
	EGP	vidros
resolução	300	300
gás refrigerante	14,0	15,0
gás de arraste	0,96	1,14
RF (W)	1300	1330
Estatística de contagem	10 X 6	10 X 6
Scan mode	Escan	Escan
Take-up time ^a (s)	60	60

Laser		
Energia no alvo (mJ)	2,5	3,55
Diâmetro no alvo (μm)	200	180
Frequência (Hz)	10	6

Os fluxos de gás estão apresentados em $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

^aO take-up time refere-se ao tempo de ablação inicial, antes do início efetivo da análise.

Vidros: A eficiência do alumínio como padrão interno foi avaliada, e comprovou-se que o desvio padrão relativo da intensidade de sinal corrigida para os elementos, melhorava em até 40%. Após estabelecidas as condições de análise, a estabilidade do sinal gerado no acoplamento LA-HR-ICPMS foi avaliada para alguns elementos, durante aproximadamente 20 minutos. O valor do desvio padrão relativo, sem a correção pelo padrão interno, foi melhor do que 6% para todos os elementos avaliados.

Os limites de detecção (3σ) para as condições experimentais utilizadas neste trabalho, foram calculados considerando-se a medida de 10 brancos e estão listados na Tabela 3, juntamente com os valores de sensibilidade alcançados.

As análises foram realizadas em triplicata e cada uma das curvas foi obtida tomando-se a regressão linear simples, considerando-se os 9 diferentes pontos. Os valores de concentração obtidos estão apresentados na Tabela 4 juntamente com os valores certificados e a exatidão das medidas.

Observa-se uma exatidão melhor que 7.0% para os elementos estudados. Para o La no NIST612, o certificado fornece apenas um valor de referência. No entanto, um levantamento realizado por Pearce e colaboradores (1997) [16], mostra que o valor médio entre as concentrações obtidas por diversos autores utilizando-se diferentes técnicas foi de $(34.6 \pm 3.4) \mu\text{g g}^{-1}$, indicando uma concordância ainda maior para o resultado obtido neste trabalho. Comparando-se os valores de concentração obtidos para os outros elementos, ainda com os resultados fornecidos neste levantamento, pode-se concluir que a técnica LA-HR-ICPMS fornece exatidão e precisão da mesma ordem de grandeza que as técnicas via úmida.

TABELA 3. Sensibilidade e limites de detecção para os elementos quantificados no NIST612.

Isótopo	Sensibilidade ^a (cps μg^{-1} g)	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)
⁸⁵ Rb	14803,5	0,18
⁸⁸ Sr	15086,3	0,022
¹³⁹ La	24429,2	0,087
²⁰⁶ Pb	6076,9	0,006
²⁰⁸ Pb	12966,6	0,020
²³² Th	25206,4	0,002
²³⁸ U	28081,7	0,001

^a A sensibilidade foi calculada utilizando-se o padrão NIST611.

TABELA 4: Valores de concentração obtidos para o NIST612.

Elemento	concentração obtida ($\mu\text{g g}^{-1}$)	valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	exatidão das medidas (%)
Rb	$29,2 \pm 0,8$	$31,4 \pm 0,4$	6,9
Sr	$77,3 \pm 2,1$	$78,4 \pm 0,2$	1,4
La	$33,8 \pm 1,0$	(36) ^a	
Pb	$38,50 \pm 1,5$	$38,57 \pm 0,2$	0,18
Th	$36,34 \pm 1,21$	$37,79 \pm 0,08$	3,9
U	$35,43 \pm 1,42$	$37,38 \pm 0,08$	5,2

^a O valor entre parênteses é apenas um valor de referência.

Materiais Geológicos: Os resultados obtidos os elementos do grupo da platina e ouro nos materiais de referência WPR-1 e UMT-1 estão listados nas Tabelas 5 e 6.

Comparando-se com os valores obtidos por Jarvis e colaboradores [17], que utilizaram um laser Nd:YAG operando na frequência fundamental (IR-1064 nm) acoplado a um ICPMS quadrupolo, pode-se concluir que o novo sistema fornece limites de detecção e sensibilidade superiores (por ex. limite de detecção do Au, passando de 0,01 ppm para 0,7 ppb).

TABELA 5. Limites de detecção e sensibilidades obtidas nos materiais geológicos de referência.

elemento	lim. de detecção (ng g^{-1})	Sensibilidade ^a (cps $\mu\text{g g}^{-1}$)
Ru	3,5	551,1
Rh	0,3	4032,0
Pd	1,4	1111,4
Os	0,2	1799,9
Ir	0,2	6491,9
Pt	7	2033,4
Au	0,7	6002,5

^a Os valores de limites de detecção referem-se à amostra original, e não à amostra pré-concentrada.

Considerando-se que mesmo para as amostras pré-concentradas, os valores de concentração determinados são da ordem de centenas de ng g^{-1} , chegando no máximo a alguns $\mu\text{g g}^{-1}$ (Pd e Pt), a exatidão dos valores obtidos demonstram a potencialidade desta técnica na determinação destes elementos.

TABELA 6. Valores de concentração obtidos para os materiais de referência UMT-1 e WPR-1.

elemento	Concentração UMT-1 (ng g^{-1})		
	obtido	recomendado	exat. (%)
Ru	$20,5 \pm 3,8$	22 ± 4	6,8
Rh ^a	$13,7 \pm 0,9$	$13,4 \pm 0,9$	2,2
Pd	249 ± 42	235 ± 9	5,9
Os	$17,1 \pm 1,6$	(13)	
Ir	$15,6 \pm 1,2$	$13,5 \pm 1,8$	15,6
Pt	325 ± 30	285 ± 12	14,0
Au	49 ± 16	42 ± 3	16,7

Concentração WPR-1 (ng g^{-1})			
Ru	$10,7 \pm 1,4$	$10,9 \pm 1,5$	1,8
Rh ^a	$8,5 \pm 0,9$	$9,5 \pm 1,1$	10,5
Pd	108 ± 14	106 ± 3	1,9
Os	$6,9 \pm 0,7$	(8)	
Ir	$9,0 \pm 0,8$	$8,8 \pm 0,6$	2,3
Pt	140 ± 30	129 ± 5	8,5
Au	50 ± 21	48 ± 2	4,2

^a A concentração para o Rh está corrigido para os interferentes ⁴⁰Ar ⁶³Cu⁺ e ²⁰⁶Pb⁺⁺.

IV. Conclusões

A diversidade dos parâmetros utilizados para as duas matrizes, comprovam que estudos detalhados devem ser realizados para cada tipo de material a ser analisado.

O uso de padrões sintéticos mostrou-se apropriado na quantificação de elementos em amostras geológicas pré concentradas.

Os resultados obtidos nestes trabalhos comprovam que o sistema LA-HR-ICPMS representa uma poderosa ferramenta analítica na determinação de constituintes menores em materiais sólidos, fornecendo resultados exatos, precisos e reprodutíveis.

Agradecimentos: Os autores agradecem à FINEP/PADCT e Fapesp pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] Lapitajs, G.; Greb, U.; Dunemann, J.; Moens, L.; Verrept, P.; **ICP-MS in the determination of trace and ultratrace elements in the human body**; International Laboratory; May; pp. 21-27, 1995.
- [2] Date, A.R.; **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**; Spectrochimica Acta Review; v.14, pp. 3-32, 1991.
- [3] Gray, A. L.; **The ICP as an ion source – origins, achievements and prospects**; Spectrochimica Acta; v. 41B, 10-12; pp.1525-1537, 1985.
- [4] Gray, A. L.; **Mass spectrometric analysis of solutions using an atmospheric pressure ion source**; Analyst, vol. 100, p. 289-299, 1975.
- [5] Gray, A. L.; **Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**; Analyst, vol. 110, pp. 551-556, 1985.
- [6] Imbert, J.L.; Telouk, P.; **Application of laser ablation ICP-MS to elemental analysis of glasses**; Microchimica Acta, vol. 110, p. 151-160, 1993.
- [7] Becker, J. S.; Breuer, U.; Westheide, J.; Saprykin, A. I.; Holzbrecher, H.; Nickel, H.; Dietze, H. J.; **Trace and surface analysis of ceramic layers of solid oxide fuel cells by mass spectrometry**; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; vol. 355, p. 626-632, 1996.
- [8] Yasuhara, H.; Okano, T.; Matsumura, Y.; **Determination of Trace Elements in Steel by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**; Analyst, vol. 117; p. 395-399, 1992.
- [9] Litch, F. E.; **Determination of Elemental Content of Rocks by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**; Analytical Chemistry, vol. 67, p. 2479-2485, 1995.
- [10] Geertsen, C.; Briand, A.; Chartier, F.; Lacour, J. L.; Mauchient, P.; Sjöström, S.; **Comparison between infrared and ultraviolet laser ablation at atmospheric pressure-implications for solid sampling inductively coupled plasma spectrometry**; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; vol. 9, p. 17-22, 1994.
- [11] Darke, S.D.; Tyson, J. F.; **Interaction of laser radiation with solid materials and its significance to analytical spectrometry, A review**; Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 8, p. 145-209, 1993.
- [12] Shibuya, E.S.; Sarkis, J.E.S.; Enzweiler, J.; Jorge A.P. S.; Figueiredo, A.M.G.; **Determination of Platinum Group Elements and Gold in Geological Materials by using an UV Laser Ablation- HR-ICPMS Technique**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry; *in press*.
- [13] Jorge A.P.; Enzweiler, J.; Shibuya, E.S.; Sarkis, J.E.S.; Figueiredo, A.M.G.; **Platinum group elements and gold determination in NiS fire assay buttons by laser ablation ICP-MS**; Geostandard Newsletter; *in press*.
- [14] Asif, M.; Parry, S. J.; **Nickel sulphide fire assay for the collection of the platinum group elements and gold from chromitites using reduced bead size**; Mineralogy and Petrology, vol. 42, p. 321-326, 1990.
- [15] Norman, M.D.; Pearson, N.J.; Sharma, A.; Griffin, W.L.; **Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses**; Geostandard Newsletter, vol. 20, p. 247-261, 1996.
- [16] Pearce, N.; Perkins, W. T.; Westgate, J. A., Gorton, M. P.; Jackson, S. E.; Neal, C. R.; Chenery, S. P.; **Compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials**, Geostandards Newsletter, vol. 6, pp. 115-144, 1997.
- [17] Jarvis, K. E.; Williams, J. G.; Parry, S. J.; Bertlan, E.; **Quantitative determination of the platinum group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS)**; Chemical Geology, vol. 124, p. 37-46, 1995.

ABSTRACT

The laser ablation-ICPMS is one of the most powerful direct analytical technique. The NIST glasses

have been widely used in fundamental studies of LA-ICPMS systems. In this work, concentration values of some certified elements in NIST612 were determined by using the other reference materials (NIST611, 614 and 616). The results obtained for platinum group elements (PGE) and gold in geological reference materials UMT-1 and WPR-1, by using LA-HR-ICPMS and NiS fire assay technique, also will be presented. The accuracy of results for NIST glass was better than 7.0% and for PGE it was better than 16.7%.

ANEXO 2:

Certificados dos padrões de vidro NIST611, 612, 614 e 616 e dos materiais geológicos de referência UMT-1 e WPR-1



COPIA

National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Materials

610, Trace Elements in a Glass Matrix (3 mm Wafer)
611, Trace Elements in a Glass Matrix (1 mm Wafer)

(Nominal Trace Element Concentration 500 mg/kg (ppm))

These Standard Reference Materials (SRMs) were produced and certified to facilitate the development of chemical methods of analysis for trace elements and are one of a series of four pairs of SRMs. For both SRMs, 610 and 611, the nominal trace element concentration is 500 mg/kg for each of the sixty-one elements that have been added to the glass support matrix. The two SRMs differ only in the thickness of the glass wafer. Units of SRMs 610 and 611 are issued as sets of six wafers.

(Certified Values are Listed on Page 2)

These materials were prepared in rod form and have been sliced into wafers. The rods were hand-pulled, and therefore are not uniform over their length. Each wafer is oval to circular in cross-section, with a nominal diameter of 12-14 mm. The certified values are for an entire wafer (no fragment thereof). The debris from wafering has been only partially removed and each wafer should be surface cleaned before use. The first step in preparing the wafer for analysis is to wipe it clean with alcohol, and then to give it a mild surface cleaning (not etch) in dilute (1:10) nitric acid. The wafers were cut with a copper-bonded diamond wheel and the nitric acid step is included to remove any possible copper contamination.

Considerable care and effort have gone into the manufacturing of these SRMs to ensure homogeneity. The target level of precision and accuracy for certification of these materials was 2 percent or better. To date no element has been proven to be heterogeneous outside this limit for the SRM wafer used in its entirety. However, spatial inhomogeneity does exist within each wafer. For certification, two or more methods or laboratories must agree to at least the target level.

The overall direction and coordination of the technical measurements leading to certification were performed under the chairmanship of W.R. Shields.

The technical and support aspects involved in the original preparation, certification, and issuance of these Standard Reference Materials were coordinated through the Standard Reference Materials Program by J.L. Hague. Revision of this certificate was coordinated through the Standard Reference Materials Program by J.S. Kane.

This Certificate of Analysis has undergone editorial revision to reflect program and organizational changes at NIST and at the Department of Commerce. No attempt was made to reevaluate the certificate values or any technical data presented in this certificate.

Gaithersburg, MD 20899
January 27, 1992
(Revision of certificate dated 1-4-82)

William P. Reed, Chief
Standard Reference Materials Program

(over)

A listing of the 61 elements added and the present status of the analytical certification are given in the following table. An asterisk before the element indicates a certified concentration for that element. The indicated limits on the concentration are equal to the entire range of observed results among sample points and/or the 95 percent confidence interval, whichever is larger. Values in parentheses are information values and are not certified, for the reasons given in the footnotes. Nominal composition of the support matrix is 72% SiO₂, 12% CaO, 14% Na₂O, and 2% Al₂O₃.

<u>Element</u>	<u>Value</u>	<u>Notes</u>	<u>Element</u>	<u>Value</u>	<u>Notes</u>
Antimony	--		Boron	(351)	1,a
Arsenic	--		Cadmium	--	
Barium	--		Cerium	--	
Beryllium	--		Cesium	--	
Bismuth	--		Chlorine	--	
Chromium	--		Europium	--	
Cobalt	(390)	2,b,c	Fluorine	--	
Copper	(444±4)	3,a	Gadolinium	--	
Dysprosium	--		Gallium	--	
Erbium	--		Germanium	--	
Gold	(25)	4,b,d	Lanthanum	--	
Hafnium	--		*Lead	426±1	6,a,f
Holmium	--		Lithium	--	
Indium	--		Lutetium	--	
*Iron	458±9	5,d,e	Magnesium	--	
*Manganese	485±10	7,d,g	Phosphorus	--	
Molybdenum	--		Potassium	(461)	1,a
Neodymium	--		Praseodymium	--	
*Nickel	458.7±4	8,a,d,e	Rhenium	--	
Niobium	--		*Rubidium	425.7±0.8	9,a,h,j
Samarium	--		Sulfur	--	
Scandium	--		Tantalum	--	
Selenium	--		Tellurium	--	
Silver	(254±10)	10,a,b	Terbium	--	
*Strontium	515.5±0.5	11,a,h,j	Thallium	(61.8±2.5)	12,a
*Thorium	457.2±1.2	13,a,f	*Uranium	461.5±1.1	15,a,f
Thulium	--		Vanadium	--	
Tin	--		Ytterbium	--	
Titanium	(437)	14,e	Yttrium	--	
Tungsten	--		Zinc	(433)	16,k
			Zirconium	--	

(All values given in table are in mg/kg (ppm) by weight.)

NOTES:

1. Isotope dilution: interim value because of high blank
 2. Two independent sets of analyses by neutron activation disagree.
 3. Isotope dilution: limits dictated by an observed trend in element concentration, well outside the precision of the method.
 4. Spectrophotometry and neutron activation give grossly different results, value included only to indicate that the gold was not all lost in the processing of the glass rods.
 5. Pooled value from data by spectrophotometry and polarography.
 6. Pooled value from data by isotope dilution at two independent laboratories: NIST and USGS.
 7. Value by spectrophotometry, substantiated by neutron activation.
 8. Isotope dilution data accepted for certification, substantiated by spectrophotometry and polarography.
 9. NIST isotope dilution data accepted for certification, cooperating analysts' data have a much larger uncertainty statement (range).
 10. Isotope dilution: interim results because of questionable result on Rod No. 78 (8 mg/kg above average, not included in average). Neutron activation data has much larger range.
 11. Pooled data: NIST isotope dilution data accepted and substantiated by USGS and Australian National University. The normalized $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio = 0.7094 ± 0.0002 .
 12. Isotope dilution: one method only, large uncertainty statement (range) is the result of a high value for Rod No. 2 which gave results 1.5 mg/kg higher than the average and was not included in the reported average.
 13. Pooled isotope dilution data: NIST data accepted for certification and substantiated by USGS.
 14. Polarographic: one method only.
 15. Isotope dilution: NIST substantiated by USGS. Uranium in glass depleted in ^{235}U . The atom percent $^{235}\text{U} = 0.2376$.
 16. Atomic absorption only: systematic error unknown.
-
- a. All isotope dilution analysis at NIST by staff, Analytical Mass Spectrometry Group
 - b. Neutron activation - B.A. Thompson
 - c. Neutron activation - L.W. Masters
 - d. Spectrophotometry - R.W. Burke
 - e. Polarography - E.J. Maienthal
 - f. Isotope dilution - M. Tatsumoto, Isotope Geology Branch, USGS, Federal Center, Denver
 - g. Neutron activation - T.E. Gills
 - h. Isotope dilution - C. Hedge, Isotope Geology Branch, USGS, Federal Center, Denver
 - j. Isotope dilution - W. Compston, Australian National University, Canberra
 - k. Atomic absorption - T.C. Rains



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Materials

612, Trace Elements in a Glass Matrix (3 mm Wafer)

613, Trace Elements in a Glass Matrix (1 mm Wafer)

(Nominal Trace Element Concentration 50 mg/kg (ppm))

These Standard Reference Materials (SRMs) were produced and certified to facilitate the development of chemical methods of analysis for trace elements and are one of a series of four pairs of SRMs. For both SRMs, 612 and 613, the nominal trace element concentration is 50 mg/kg for each of the sixty-one elements that have been added to the glass support matrix. The two SRMs differ only in the thickness of the glass wafer. Units of SRMs 612 and 613 are issued as sets of six wafers.

(Certified Values are Listed on Page 2)

These materials were prepared in rod form and have been sliced into wafers. The rods were hand-pulled, and therefore are not uniform over their length. Each wafer is oval to circular in cross-section, with a nominal diameter of 12-14 mm. The certified values are for an entire wafer (no fragment thereof). The debris from wafering has been only partially removed and each wafer should be surface cleaned before use. The first step in preparing the wafer for analysis is to wipe it clean with alcohol, and then to give it a mild surface cleaning (not etch) in dilute (1:10) nitric acid. The wafers were cut with a copper-bonded diamond wheel and the nitric acid step is included to remove any possible copper contamination.

Considerable care and effort have gone into the manufacturing of these SRMs to ensure homogeneity. The target level of precision and accuracy for certification of these materials was 5 percent or better. To date no element has been proven to be heterogeneous outside this limit for the SRM wafer used in its entirety. However, spatial inhomogeneity does exist within each wafer. For certification, two or more methods or laboratories must agree to at least the target level.

The overall direction and coordination of the technical measurements leading to certification were performed under the chairmanship of W.R. Shields.

The technical and support aspects involved in the original preparation, certification, and issuance of these Standard Reference Materials were coordinated through the Standard Reference Materials Program by J.L. Hague. Revision of this certificate was coordinated through the Standard Reference Materials Program by J.S. Kane.

This Certificate of Analysis has undergone editorial revision to reflect program and organizational changes at NIST and at the Department of Commerce. No attempt was made to reevaluate the certificate values or any technical data presented in this certificate.

Gaithersburg, MD 20899
January 27, 1992
(Revision of certificate dated 1-4-82)

William P. Reed, Chief
Standard Reference Materials Program

(over)

A listing of the 61 elements added and the present status of the analytical certification are given in the following table. An asterisk before the element indicates a certified concentration for that element. The indicated limits on the concentration are equal to the entire range of observed results among sample points and/or the 95 percent confidence interval, whichever is larger. Values in parentheses are information values and are not certified, for the reasons given in the footnotes. Nominal composition of the support matrix is 72% SiO₂, 12% CaO, 14% Na₂O, and 2% Al₂O₃.

<u>Element</u>	<u>Value</u>	<u>Notes</u>	<u>Element</u>	<u>Value</u>	<u>Notes</u>
Antimony	--		Boron	(32)	2,b,d
Arsenic	--		Cadmium	--	
Barium	(41)	1,a	Cerium	(39)	1,a
Beryllium	--		Cesium	--	
Bismuth	--		Chlorine	--	
Chromium	--		Europium	(36)	1,a
Cobalt	(35.5±1.2)	3,c	Fluorine	--	
Copper	(37.7±0.9)	4,d	Gadolinium	(39)	1,a
Dysprosium	(35)	1,a	Gallium	--	
Erbium	(39)	1,a	Germanium	--	
Gold	(5)	5,c,e	Lanthanum	(36)	1,a
Hafnium	--		*Lead	38.57±0.2	7,d,g
Holmium	--		Lithium	--	
Indium	--		Lutetium	--	
*Iron	51±2	6,e,f	Magnesium	--	
Manganese	(39.6±0.8)	8,e	Phosphorus	--	
Molybdenum	--		Potassium	(64)	10,d,h
Neodymium	(36)	1,a	Praseodymium	--	
*Nickel	38.8±0.2	9,d,e	Rhenium	--	
Niobium	--		*Rubidium	31.4±0.4	11,d,h,j,k
Samarium	(39)	1,a	Sulfur	--	
Scandium	--		Tantalum	--	
Selenium	--		Tellurium	--	
*Silver	22.0±0.3	12,c,d	Terbium	--	
*Strontium	78.4±0.2	13,d,h,j,k	Thallium	(15.7±0.3)	4,d
*Thorium	37.79±0.08	14,d,g	*Uranium	37.38±0.08	16,d,g
Thulium	--		Vanadium	--	
Tin	--		Ytterbium	(42)	1,a
Titanium	(50.1±0.8)	15,f	Yttrium	--	
Tungsten	--		Zinc	--	
			Zirconium	--	

(All values given in table are in mg/kg (ppm) by weight.)

NOTES:

1. Isotope dilution: interim data from only two sample points.
 2. Nuclear track counting plus two sample points by isotope dilution, insufficient precision and accuracy for certification.
 3. Neutron activation: one method only.
 4. Isotope dilution: one method only, observed range caused by sample variability.
 5. Spectrometry and neutron activation give grossly different results, value included only to indicate that the gold was not all lost in the processing of the glass rods.
 6. Pooled value from data by spectrophotometry and polarography.
 7. Pooled isotope dilution data: NIST and USGS data weighed equally.
 8. Spectrophotometry: one method only.
 9. Isotope dilution data accepted for certification, substantiated by spectrophotometry.
 10. Interim data: isotope dilution and atomic absorption (both troubled with high blanks).
 11. NIST isotope dilution data accepted for certification, cooperating analysts' data have a much larger uncertainty statement (range).
 12. NIST isotope dilution data accepted for certification, substantiated by neutron activation.
 13. Pooled data: NIST isotope dilution data accepted and substantiated by USGS and Australian National University. The normalized $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio = 0.7089 ± 0.0002 .
 14. Pooled isotope dilution data: NIST data accepted for certification and substantiated by USGS.
 15. Polarographic: one method only.
 16. Isotope dilution: NIST substantiated by USGS. Uranium in glass depleted in ^{235}U . The atom percent ^{235}U = 0.2392.
-
- a. Isotope dilution - N.J. Hubbard, NASA, Manned Spacecraft Center, Houston, Texas
 - b. Nuclear track counting - B.S. Carpenter
 - c. Neutron activation - B.A. Thompson
 - d. All isotope dilution analysis at NIST by staff, Analytical Mass Spectrometry Group
 - e. Spectrophotometry - R.W. Burke
 - f. Polarography - E.J. Maienthal
 - g. Isotope dilution - M. Tatsumoto, Isotope Geology Branch, USGS, Federal Center, Denver
 - h. Flame emission - T.C. Rains
 - j. Isotope dilution - C. Hedge, Isotope Geology Branch, USGS, Federal Center, Denver
 - k. Isotope dilution - W. Compston, Australian National University, Canberra



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Materials

614, Trace Elements in a Glass Matrix (3 mm Wafer)
615, Trace Elements in a Glass Matrix (1 mm Wafer)

(Nominal Trace Element Concentration 1 mg/kg (ppm))

These Standard Reference Materials (SRMs) were produced and certified to facilitate the development of chemical methods of analysis for trace elements and is one of a series of four pairs of SRMs. For both SRMs, 614 and 615, the nominal trace element concentration is 1 mg/kg for each of the sixty-one elements that have been added to the glass support matrix. The two SRMs differ only in the thickness of the glass wafer. Units of SRMs 614 and 615 are issued as sets of six wafers.

(Certified Values are Listed on Page 2)

These materials were prepared in rod form and have been sliced into wafers. The rods were hand-pulled, and therefore are not uniform over their length. Each wafer is oval to circular in cross-section, with a nominal diameter of 12-14 mm. The certified values are for an entire wafer (no fragment thereof). The debris from wafering has been only partially removed and each wafer should be surface cleaned before use. The first step in preparing the wafer for analysis is to wipe it clean with alcohol, and then to give it a mild surface cleaning (not etch) in dilute (1:10) nitric acid. The wafers were cut with a copper-bonded diamond wheel and the nitric acid step is included to remove any possible copper contamination.

Considerable care and effort have gone into the manufacturing of these SRMs to ensure homogeneity. The target level of precision and accuracy for certification of these materials was 10 percent or better. To date no element has been proven to be heterogeneous outside this limit for the SRM wafer used in its entirety. However, spatial inhomogeneity does exist within each wafer. For certification, two or more methods or laboratories must agree to at least the target level.

The overall direction and coordination of the technical measurements leading to certification were performed under the chairmanship of W.R. Shields.

The technical and support aspects involved in the original preparation, certification, and issuance of these Standard Reference Materials were coordinated through the Standard Reference Materials Program by J.L. Hague. Revision of this certificate was coordinated through the Standard Reference Materials Program by J.S. Kane.

This Certificate of Analysis has undergone editorial revision to reflect program and organizational changes at NIST and at the Department of Commerce. No attempt was made to reevaluate the certificate values or any technical data presented in this certificate.

Gaithersburg, MD 20899
January 27, 1992
(Revision of certificate dated 1-4-82)

William P. Reed, Chief
Standard Reference Materials Program

(over)

A listing of the 61 elements added and the present status of the analytical certification are given in the following table. An asterisk before the element indicates a certified concentration for that element. The indicated limits on the concentration are equal to the entire range of observed results among sample points and/or the 95 percent confidence interval, whichever is larger. Values in parentheses are information values, and are not certified for the reasons given in the footnotes. Nominal composition of the support matrix is 72% SiO₂, 12% CaO, 14% Na₂O, and 2% Al₂O₃.

<u>Element</u>	<u>Value</u>	<u>Notes</u>	<u>Element</u>	<u>Value</u>	<u>Notes</u>
Antimony	(1.06)	1,a	Boron	(1.30±0.2)	2,b
Arsenic	--		Cadmium	(0.55)	3,c
Barium	--		Cerium	--	
Beryllium	--		Cesium	--	
Bismuth	--		Chlorine	--	
Chromium	--		Europium	(0.99±0.04)	4,a
Cobalt	(0.73±0.02)	4,d	Fluorine	--	
*Copper	1.37±0.07	5,c,g	Gadolinium	--	
Dysprosium	--		Gallium	(1.3)	1,a
Erbium	--		Germanium	--	
Gold	(0.5)	1,a,d	Lanthanum	(0.83±0.02)	4,d
Hafnium	--		*Lead	2.32±0.04	7,f,g
Holmium	--		Lithium	--	
Indium	--		Lutetium	--	
Iron	(13.3±1)	6,e	Magnesium	--	
Manganese	--		Phosphorus	--	
Molybdenum	--		*Potassium	30±1	8,g,h
Neodymium	--		Praseodymium	--	
Nickel	(0.95)	6,e	Rhenium	--	
Niobium	--		*Rubidium	0.855±0.005	9,g,h
Samarium	--		Sulfur	--	
Scandium	(0.59±0.04)	4,d	Tantalum	--	
Selenium	--		Tellurium	--	
*Silver	0.42±0.04	10,c,d	Terbium	--	
*Strontium	45.8±0.1	11,g,j,k	Thallium	(0.269±0.005)	12,g
*Thorium	0.748±0.006	13,f,g	*Uranium	0.823±0.002	14,b,f,g
Thulium	--		Vanadium	--	
Tin	--		Ytterbium	--	
Titanium	(3.1±0.3)	6,e	Yttrium	--	
Tungsten	--		Zinc	--	
			Zirconium	--	

(All values given in table are in mg/kg (ppm) by weight.)

NOTES:

1. Neutron activation: one method only with an apparently large systematic error (>10%) for this element because of poor correlation among measurements at various concentrations.
 2. Nuclear track counting: one method only, but with very good correlation interpolating between concentrations.
 3. Spark source isotope dilution: one method only.
 4. Neutron activation: one method only.
 5. Pooled data: spark source isotope dilution and thermal ionization isotope dilution.
 6. Polarographic: one method only.
 7. Pooled isotope dilution data: value from USGS accepted because of smaller error limits and substantiated by NIST.
 8. Pooled data: NIST flame emission data substantiated by NIST isotope dilution.
 9. Isotope dilution data substantiated by flame emission which has a much larger uncertainty statement (range).
 10. Pooled data: spark source isotope dilution plus neutron activation.
 11. Pooled data: NIST isotope dilution data accepted and substantiated by USGS and Australian National University. The normalized $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio = 0.7083 ± 0.0002 .
 12. Isotope dilution: one method only with good correlation interpolating between concentrations.
 13. Pooled isotope dilution data: value from NIST accepted because of smaller error limits and substantiated by USGS.
 14. Isotope dilution: NIST isotope dilution data used, substantiated by USGS isotope dilution and NIST nuclear track counting data which both had slightly higher uncertainties. Uranium in glass depleted in ^{235}U . The atom percent ^{235}U = 0.2792.
- a. Neutron activation - H.L. Rook
 - b. Nuclear track counting - B.S. Carpenter
 - c. Spark source isotope dilution - P.J. Paulsen
 - d. Neutron activation - B.A. Thompson
 - e. Polarography - E.J. Mienthal
 - f. Isotope dilution - M. Tatsumoto, Isotope Geology Branch, USGS, Federal Center, Denver
 - g. All isotope dilution analysis at NIST by staff, Analytical Mass Spectrometry Group
 - h. Flame emission - T.C. Rains
 - j. Isotope dilution - C. Hedge, Isotope Geology Branch, USGS, Federal Center, Denver
 - k. Isotope dilution - W. Compston, Australian National University, Canberra



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

P-104
e

Standard Reference Materials

P-105

616, Trace Elements in a Glass Matrix (3 mm Wafer)

617, Trace Elements in a Glass Matrix (1 mm Wafer)

(Nominal Trace Element Concentration 0.02 mg/kg (ppm))

These Standard Reference Materials (SRMs) were produced and certified to facilitate the development of chemical methods of analysis for trace elements, and are one of a series of four pairs of SRMs. For both SRMs 616 and 617, the nominal trace element concentration is 0.02 mg/kg for each of the sixty-one elements that have been added to the glass support matrix. The two SRMs differ only in the thickness of the glass wafer. Units of SRMs 616 and 617 are issued as sets of six wafers.

(Certified Values are Listed on Page 2)

These materials were prepared in rod form and have been sliced into wafers. The rods were hand-pulled, and therefore are not uniform over their length. Each wafer is oval to circular in cross-section, with a nominal diameter of 12-14 mm. The certified values are for an entire wafer (no fragment thereof). The debris from wafering has been only partially removed and each wafer should be surface cleaned before use. The first step in preparing the wafer for analysis is to wipe it clean with alcohol, and then to give it a mild surface cleaning (not etch) in dilute (1:10) nitric acid. The wafers were cut with a copper-bonded diamond wheel and the nitric acid step is included to remove any possible copper contamination.

Considerable care and effort have gone into the manufacturing of these SRMs to ensure homogeneity. The target level of precision and accuracy for certification on these materials was 10 percent or better. To date no element has been proven to be outside this limit for SRM wafer used in its entirety. However, spatial inhomogeneity does exist within each wafer. For certification, two or more methods or laboratories must agree to at least the target level.

The overall direction and coordination of the technical measurements leading to certification were performed under the chairmanship of W.R. Shields.

The technical and support aspects involved in the original preparation, certification, and issuance of these Standard Reference Materials were coordinated through the Standard Reference Materials Program by J.L. Hague. Revision of this certificate was coordinated through the Standard Reference Materials Program by J.S. Kane.

This Certificate of Analysis has undergone editorial revision to reflect program and organizational changes at NIST and at the Department of Commerce. No attempt was made to reevaluate the certificate values or any technical data presented in this certificate.

Gaithersburg, MD 20899
January 27, 1992
(Revision of certificate dated 1-4-82)

William P. Reed, Chief
Standard Reference Materials Program

(over)

A listing of the 61 elements added and the present status of the analytical certification are given in the following table. An asterisk before the element indicates a certified concentration for that element. The indicated limits on the concentration are equal to the entire range of observed results among sample points and/or the 95 percent confidence interval, whichever is larger. Values in parentheses are information values, and are not certified, for the reasons given in the footnotes. Nominal composition of the support matrix is 72% SiO₂, 12% CaO, 14% Na₂O, and 2% Al₂O₃.

<u>Element</u>	<u>Value</u>	<u>Notes</u>	<u>Element</u>	<u>Value</u>	<u>Notes</u>
Antimony	(0.078±0.007)	1,a	Boron	(0.20±0.02)	2,b
Arsenic	--		Cadmium	--	
Barium	--		Cerium	--	
Beryllium	--		Cesium	--	
Bismuth	--		Chlorine	--	
Chromium	--		Europium	--	
Cobalt	--		Fluorine	--	
Copper	(0.80±0.09)	3,a	Gadolinium	--	
Dysprosium	--		Gallium	(0.23±0.02)	1,a
Erbium	--		Germanium	--	
Gold	(0.18±0.01)	1,a	Lanthanum	(0.034±0.007)	3,a
Hafnium	--		*Lead	1.85±0.04	5,d,e
Holmium	--		Lithium	--	
Indium	--		Lutetium	--	
Iron	(11±2)	4,c	Magnesium	--	
Manganese	--		Phosphorus	--	
Molybdenum	--		*Potassium	29±1	6,e,f
Neodymium	--		Praseodymium	--	
Nickel	--		Rhenium	--	
Niobium	--		Rubidium	(0.100±0.007)	7,e
Samarium	--		Sulfur	--	
Scandium	(0.026±0.012)	3,a	Tantalum	--	
Selenium	--		Tellurium	--	
Silver	--		Terbium	--	
*Strontium	41.72±0.05	8,e,f	Thallium	(0.0082±0.0005)	9,e
*Thorium	0.0252±0.0007	10,d,e	*Uranium	0.0721±0.0013	11,b,d,e
Thulium	--		Vanadium	--	
Tin	--		Ytterbium	--	
Titanium	(2.5±0.7)	4,c	Yttrium	--	
Tungsten	--		Zinc	--	
			Zirconium	--	

(All values given in table are in mg/kg (ppm) by weight.)

NOTES:

1. Neutron activation: one method only with an apparently large systematic error (>10%) for this element because of poor correlation among measurements at various concentrations.
 2. Nuclear track counting: one method only, but with very good correlation extrapolating down from 1 mg/kg glass.
 3. Neutron activation: one method only with good correlation extrapolating down from 1 mg/kg glass.
 4. Polarographic: one method only with good correlation extrapolating down from 1 mg/kg glass. The large uncertainty is due to a large chemical blank.
 5. Pooled isotope dilution data: value from USGS accepted because of smaller error limits and substantiated by NIST.
 6. Pooled data: NIST flame emission data substantiated by NIST isotope dilution.
 7. Isotope dilution: one method only with good correlation extrapolating down from 1 mg/kg glass. The uncertainty statement (range) is the result of one sample point which gave a result of 0.005 mg/kg higher than the average.
 8. Pooled data: NIST isotope dilution data accepted and substantiated by NIST flame emission. The normalized $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio = 0.7080 ± 0.0002 .
 9. Isotope dilution: one method only with good correlation extrapolating down from 1 mg/kg glass.
 10. Pooled isotope dilution data: value from NIST accepted because of smaller error limits and substantiated by USGS.
 11. Pooled data: NIST and USGS isotope dilution data and NIST nuclear track counting all weighted equally. Uranium in glass depleted in ^{235}U . The atom percent ^{235}U = 0.616.
- a. Neutron activation - H.L. Rook
 - b. Nuclear track counting - B.S. Carpenter
 - c. Polarography - E.J. Maienthal
 - d. Isotope dilution - M. Tatsumoto, Isotope Geology Branch, USGS, Federal Center, Denver
 - e. All isotope dilution analysis at NIST by staff, Analytical Mass Spectrometry Group
 - f. Flame emission - T.C. Rains

CANMET

Canada Centre for Mineral and Energy Technology
Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

NEW CCRMP MATERIAL

January 1994

WPR-1

Altered Peridotite PGE Reference Material

The Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP) announces the availability of a new reference material certified for gold and the platinum-group elements.

WPR-1 was prepared and certified in cooperation with the Analytical Method Development Section of the Mineral Deposits Division of the Geological Survey of Canada (GSC).

WPR-1 was obtained from the Wellgreen Complex, Yukon Territory, Canada. This altered peridotite contains essentially antigorite with small amounts of chlorite and accessory magnetite and chromite. The peridotite contains pyrrhotite, pentlandite and chalcopyrite all either enclosed, penetrated or intergrown with magnetite. Violarite occurs as inclusions in the pyrrhotite. Tellurides were observed which have been tentatively identified as PGE complexes.

The raw material was dried, comminuted and sieved to obtain a sub-74-micron (-200 mesh) product which was blended and bottled.

The homogeneity of the stock with respect to its gold, platinum and palladium contents was confirmed at GSC using bottles chosen according to a stratified random sampling scheme.

Thirty-three university, commercial, and government laboratories from Canada, United States, Europe, Australia, Africa, and Japan participated in an interlaboratory certification program. Up to 80 elements were analyzed by methods of each laboratory's choice. A statistical analysis of the PGE data yielded recommended values for gold, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, and iridium. A provisional value for osmium is also given.



Projet canadien des matériaux de référence

WPR-1 will be certified for additional elements at a later date. In the meantime, the approximate composition, estimated from a few laboratories, is given below.

WPR-1 is priced at \$305 per 400-g unit and is available upon pre-payment by any of the following methods:

VISA or MASTERCARD

- Cheque
- Money Order
- Bank to Bank telegraphic transfer

Payable to:

Receiver General for Canada
(ref. CCRMP).

Canadian customers will be invoiced GST, if applicable, and provincial sales tax at the rate set by the province in which they are located.

Mail payment to:

CCRMP
Attention: Robert Beaudoin
CANMET (EMR)
555 Booth Street
Ottawa, Ontario, Canada
K1A 0G1

A CANMET report describing this reference material is in preparation and will be available at no charge upon request to the Coordinator of CCRMP.

Coordinator, CCRMP
CANMET (EMR)
555 Booth Street
Ottawa, Ontario, Canada
K1A 0G1

Phone: (613) 995-4738
Telefax: (613) 943-0573
Telex: 053-3395

Recommended Values

Certified						Provisional
Au ng/g	Pt ng/g	Pd ng/g	Rh ng/g	Ru ng/g	Ir ng/g	Os ng/g
42. ± 3.	285. ± 12.	235. ± 9.	13.4 ± 0.9	22. ± 4.	13.5 ± 1.8	13.

Approximate Composition, wt %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	LOI	S _{tot}
37.	3.1	14.2	0.3	2.0	31.	0.1	---	0.2	0.03	10.4	0.9

CANMET

Canada Centre for Mineral and Energy Technology / Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

Certificate of Analysis

UMT-1

P-173

Ultramafic Ore Tailings PGE Reference Material

Recommended Values

<i>Certified</i>					
Au ng/g	Pt ng/g	Pd ng/g	Rh ng/g	Ru ng/g	Ir ng/g
48. ± 2.	129. ± 5.	106. ± 3.	9.5 ± 1.1	10.9 ± 1.5	8.8 ± 0.6

<i>Provisional</i>				<i>Information</i>
Os ng/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Co µg/g	Re ng/g
8.0	1396.	743.	77.	3.

DESCRIPTION

UMT-1 was released for sale in 1991 after a preliminary interlaboratory certification program because of the pressing need for a 50 ng/g gold reference material. UMT-1 was also included in a program consisting of a series of six geochemical PGE reference materials.

UMT-1 was prepared and certified in cooperation with the Analytical Method Development Section of the Mineral Deposits Division of the Geological Survey of Canada (GSC).

UMT-1 is a sample of mill tailings from the nickel-copper Giant Mascot Mines, Hope, British Columbia. UMT-1 is composed almost entirely of silicates including pyroxene (enstatite), amphibole (tremolite) and chlorite. Ore minerals comprise a minor portion of the



Projet canadien des matériaux de référence

tailings, and include magnetite, ilmenite, goethite and some iron, magnesium, aluminum and magnesium spinels. Both sulphide species present, pentlandite and chalcopyrite, occur as liberated grains and as small inclusions in the silicates.

The pulverized material from an old tailings impoundment was purchased in July 1988. After drying at ≈ 100 degrees Celsius, approximately 840 kg of the material was passed through Denver rollers, ground in a vibration-energy mill and sieved through a 74 μ m screen. The oversize material was reprocessed as above. A total of 772 kg of tailings was obtained which exceeded the capacity of CCRMP's 570-L conical blender. A split-blending protocol was utilized; a series of five blending operations of 386-kg portions was performed prior to bottling in 400-g units.

Homogeneity measurements for gold, platinum, and palladium were performed by CANMET and an independent laboratory employing fire-assay (FA) preconcentrations with ICP-AES finish. Additional independent homogeneity measurements were obtained by FA-ICP-MS and INAA techniques. UMT-1 was found to be sufficiently homogeneous with respect to its gold, platinum, and palladium distributions to qualify as a candidate reference material.

CERTIFICATION

Thirty-three university, commercial, and government laboratories from Canada, United States, Europe, Australia, Africa, and Japan participated in an inter-laboratory certification program. These were in addition to the seventeen laboratories that participated in the original program. Up to 80 elements were analyzed by methods of each laboratory's choice. A statistical analysis of the PGE data yielded recommended values for gold, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, and iridium. Provisional values for osmium, nickel, copper, and cobalt are also given.

UMT-1 will be certified for additional elements at a later date. In the meantime, the approximate composition, estimated from a few laboratories, is given below.

LEGAL NOTICE

The Canadian Certified Reference Materials Project has prepared this reference material and statistically evaluated the analytical data of the inter-laboratory certification program to the best of its ability. The purchaser, by receipt hereof, releases and indemnifies the Canadian Certified Reference Materials Project from and against all liability and costs arising out of the use of this material and information.

REFERENCE

The preparation and certification procedures used for UMT-1 will be given in CANMET report CCRMP 94-2E which is in preparation. This report will be made available free of charge on application to:

Coordinator, CCRMP
CANMET (NRCan)
555 Booth Street
Ottawa, Ontario, Canada
K1A 0G1

Phone: (613) 995-4738
Telefax: (613) 943-0573
Telex: 053-3395

Approximate Composition, wt %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	LOI	S _{tot}
49.	4.4	13.6	0.4	6.2	23.	0.09	0.65	0.2	0.03	1.8	0.2

Pour obtenir la version française du présent certificat d'analyse, prière de s'adresser au Coordinateur du PCMR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GRAY, A.L., *The ICP as an ion source – origins, achievements and prospects*, Spectrochimica Acta, v. 41B, p. 1525-1537, 1985.
2. FASSEL, V.A. e KNISELEY, R.N., *Inductively coupled plasmas – optical emission spectroscopy*, Analytical Chemistry, v. 46, n. 13, p. 1110A-1120A, 1974.
3. LAPITAJIS, G., GREB, U., DUNEMANN, J., MOENS, L. e VERREPT, P., *ICP-MS in the Determination of Trace and Ultratrace Elements in the Human Body*, International Laboratory, May, p. 21-27, 1995.
4. DATE, A.R., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Spectrochimica Acta Review, v.14, p. 3-32, 1991.
5. TITTES, W., JAKUBOWSKI, N., STÜWER, D., TÖLG, G., *Reduction of some selected spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 9, p. 1015-1020, 1994.
6. MOENS, L., VANHAECKE, F., RIONDATO, J. e DAMS, R., *Some figures of merit of new double focusing inductively coupled plasma mass spectrometer*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 10, p. 569-574, 1995.
7. DARKE, S.A e TYSON, J.F., *Review of solid sample introduction for plasma spectrometry and a comparison of results for laser ablation, electrothermal vaporization and slurry nebulization*, Microchemical Journal, v. 50, p. 310-336, 1994.
8. RICHNER, P., EVANS, D., WAHRENBERGER, C. e DIETRICH, V., *Applications of Laser Ablation and Electrothermal vaporization as sample introduction techniques for ICP-MS*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, v.350, p.235-241, 1994.

9. SCHOLZE, H., STEPHANOWITZ, H., HOFFMAN, E., SKOLE, J., *Element analysis of inhomogeneous samples by laser ablation ICP mass spectrometry*, *Analyst*, v. 350, p. 247-252, 1994.
10. GRAY, A.L., *Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, *Analyst*, v. 110, p. 551-556, 1985.
11. ARROWSMITH, P., *Laser Ablation of Solids for Elemental Analysis by ICP-MS*, *Analytical Chemistry*, v. 59, p. 1437-1444, 1987.
12. SHANNON, M.A., MAO, X.L.L., FERNANDEZ, A., CHAN, W.T. e RUSSO, R.E., *Laser-ablation mass removal versus incident power-density during solid sampling for inductively-coupled plasma-atomic emission-spectroscopy*, *Analytical Chemistry*, v. 67, n. 24, p. 4522-4529, 1995.
13. MAO, X.L., CIOCAN, A.C., BORISOV, O.V. e RUSSO, R.E., *Laser ablation processes investigated using inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy (ICP-AES)*, *Applied Surface Science*, v. 127, p. 262-268, 1998
14. GEERTSEN, C., BRIAND, A., CHARTIER, F., LACOUR, J.L., MAUCHIENT, P., SJÖSTRÖM, S. e MERMET, J.M., *Comparison Between Infrared and Ultraviolet Laser Ablation at Atmospheric Pressure – Implications for Solid Sampling Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 9, p. 17-22, 1994.
15. JEFFRIES, T.E., PERKINS, W.T. e PEARCE, N.J.G., *Comparisons of Infrared and Ultraviolet Laser Probe Microanalysis Inductively Coupled Plasma Spectrometry in Mineral Analysis*, v. 120, p. 1365-1371, 1995.
16. SHUTTLEWORTH, S. e KREMSER, D. T., *Assessment of laser ablation and sector field inductively coupled plasma mass spectrometry for elemental analysis of solid samples*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13, p. 697-699, 1998.
17. HEUMANN, K.G., GALLUS, S.M., RÄDLINGER, G. e VOGL, J., *Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13, p. 1001-1008.

18. CHEN, Z., DOHERTY, W. e GRÉOGOIRE, C., *Application of laser sampling micropobe inductively coupled plasma mass spectrometry to the in situ trace element analysis of selected geological materials*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 12, p. 653-659, 1997.
19. BECKER, J.S., BREUER, U., WESTHEIDE, J., SAPRYKIN, A.I, HOLZBRECHER, H., NICKERL, H. e DIETZE, H.-J., *Trace and surface analysis of ceramic layers of solid fuel cells by mass spectromtry*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v. 355, p. 626-632, 1996.
20. NORMAN, M.D., PEARSON, N.J., SHARMA, A. e GRIFFIIN, W.L., *Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses*, Geostandads Newsletter, v. 20, n. 2, p. 247-261, 1996.
21. MORRISON, C.A., LAMBERT, D.D., MORRISON, R.J.S., AHLERS, W.W e NICHOLLS, I.A., *Laser-ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry: na investigation of elemental responses and matrix effects in the analysis of geostandard materials*, Chemical Geology, v. 119, p. 13-29, 1995.
22. LITCHE, F.E., *Determination of Elemental Content of Rocks by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Analytical Chemistry, 67, 2479-2485, 1995.
23. FEDOROWICH, J. S., JAIN, J. C. e KERRICH, R., *Trace element analysis of garnet by laser ablation micropobe ICP-MS*, The Canadian Mineralogist, v. 33, p. 469-480, 1995.
24. WATLING, R.J., HERBERT, H.K. e ABELL, I.D., *The application of Laser Ablation-ICPMS to the Analysis of Selected Sulphide Minerals*, Chemical Geology, 124, p.67-81, 1995.

25. MOENKE-BLANKENBURG, L., SCHUMANN, T., GÜNTHER, D., KUSS, H.M. e PAUL, M., *Quantitative Analysis of Glass Using ICPAES and Laser Micro Analysis ICPAES and Laser Ablation ICPMS*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 7, p.251-254, 1992.
26. BECKER, J.S., BREUER, J., WESTHEIDE, J.O, SAPRYKIN, A.I., HOLZBRECHER, H., NICKEL, H. e DIETZE, H.J., *Trace and Surface Analysis of Ceramic Layers of Solid Oxide Fuel by Mass Spectrometry*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1996.
27. YASUHARA, H., OKANO, T. e MATSUMURA, Y., *Determination of Trace Elements in Steel by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Analyst, 117, 395-399, 1992.
28. RAITH, A., HUTTON, H.C., ABELL, I.D. e CRIGHTON, J., *Non-destructive sampling method of metals and alloys for laser ablation – inductively coupled plasma mass spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 10, p. 591-594, 1995.
29. HOFFMAN, E., STEPHANOWITZ, H. e SKOLE, J., *Investigations of the migration of elements in tree rings by laser-ICP-MS*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v. 355, p. 690-693, 1996.
30. DEVOS, W., MOOR, CH. e LIENEMANN, P., *Determination of impurities in antique silver objects for authentication by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 14, p. 621-626, 1999.
31. WATLING, R.J., *Sourcing the provenance of cannabis crops using inter-element association patterns 'fingerprinting' and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 13, p. 917-926, 1998.
32. McDONALD, DE WIT, M.J., SMITH, C.B., BIZZI, L.A. e VILJOEN, K.S., *The geochemistry of the platinum – group elements in brazilian and southern african kimberlites*, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 59, n. 14, p. 2883-2903, 1995.

33. JARVIS, K.E., WILLIAMS, J.G., PARRY, S.J., BERTALAN, E., *Quantitative determination of the platinum group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS)*, Chemical Geology, v. 124, p. 37-46, 1995.
34. SHIBUYA, E.K., SARKIS, J. E. S., ENZWEILER, J., JORGE, A. P. S. e FIGUEIREDO, A. M. G., Determination of platinum group elements and gold in geological materials using na ultraviolet laser ablation high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 13, p. 941-944, 1998.
35. SHIBUYA, E.K. e SARKIS, J.E.S., *Análise de amostras sólidas pela técnica de ablação a laser-HR-ICPMS (LA-HR-ICPMS)*, Anais da CGEN, Congresso Geral de Energia Nuclear, 1998.
36. JORGE, A.P.S., Determinação dos elementos do grupo da platina e ouro após fusão coletora com sulfeto de níquel – dissertação de mestrado, UNICAMP, 1999.
37. Mc LEON, J.A., MINNICH, M.G., IACOM, L. A., LUI, H. E MONTASER, A., *Nebulizer diagnostics: fundamental parameters, challenges and techniques on the horizon* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 13, p. 829-842, 1998.
38. JARVIS, K.E., GRAY, A.L. e HOUK, R.S., *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, cap. 2, Chapman and Hall, Nova Iorque, 1992.
39. DARKE, S.A. e TYSON, J.F., *Interaction of Laser Radiation With solid Materials and its Significance to Analytical Spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.8. p.145- 209, 1993.
40. ZYBIN, A., PATSCHAN SCHNURER, C., BOLSHOV, M.A. e NIEMAX, K., *Elemental analysis by diode laser spectroscopy*, Trac-trends in analytical chemistry, v. 17, p. 513-520, 1998.
41. OGURI, T., INOUE, H., TSUGE, S., KITAGAWA, K. e ARAI, N., *Laser ablation – assisted radiofrequency atomization excitation source for direct determinations of elements in ceramics*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 12, p. 823-826, 1997.

42. QUENTMEIER, A., SDORRA, W. e NIEMAX, K., *Topics in laser spectroscopy – internal standardization in laser fluorescence spectrometry of microplasmas produced by laser ablation of solid samples*, Spectrochimica Acta part B, v. 45, n. 6, p. 537-546, 1990.
43. ALLEN, L., GEOEGITES, S. e MYERS, D.P., *Trace elemental analysis of metals by laser ablation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry*, Physics status solidi A, v. 167, n. 2, p. 357-364, 1998.
44. RUSSO, R.E., *Laser Ablation*, Applied Spectroscopy, v.49, n.9, p. 14A-28A, 1995.
45. READY, J.F., *Effects of high-power laser radiation*, New york, Academic Press, 1971.
46. CROMWELL, E.F. e ARROWSMITH, P., *Fractionation Effects in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Applied Spectroscopy, v.49, n.11, p.1652-1660, 1995.
47. OUTRIDGE, P.M., DOHERTY, W. e GREGOIRE, D.C., *Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper*, Spectrochimica Acta B, v. 52 p. 2093-2102, 1997.
48. ALEXANDER, M.L., SMITH, M.R., HARTMAN, J.S., MENDOZA, A. e KOPPENAAL, D.W., *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, Applied Surface Science, v. 127, p. 255-261, 1998.
49. LONGERICH, H.P., GÜNTHER, D. e JACKSON, S.E., *Elemental Fractionation in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, v. 355, p. 538-542, 1996.
50. FIGG, D. e KAHR, M. S., *Elemental Fractionation of Glass Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Applied Spectroscopy, v. 51, n. 8, p. 1185-1192, 1997.
51. ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, *Recommendations for the Definition, Estimation and Use of the Detection Limit*, Analyst, v. 112, p. 199-204, 1987.
52. IUPAC, Pure and Applied Chemistry, 67, 1699-1723, 1995.

53. SAKATA, K. e KAWABATA, K., *Reduction of Fundamental Polyatomic Ions in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, *Spectrochimica Acta*, v. 49B, p. 1027-1038, 1994.
54. VANHAECKE, F., DAMS, R. e VANDECASTEELE, C., *'Zone model' as a explanation for signal behaviour and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 8, p. 433-438, 1993.
55. VANHAECKE, F., VANHOE, H., DAMS, R. e VANDECASTEELE, C., *The Use of Internal Standards in ICP-MS*, *Talanta*, v. 39, n.7, p. 737-742, 1992.
56. LONGERICH, H.P., JACKSON, S.E. e GÜNTHER, D., *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 11, p. 899-904, 1996.
57. CARRÉ, M., EXCOFFIER, S., MERMET, J.M., *A study of relation between the limit of detection and the limit of quantification in inductively coupled plasma spectrochemistry*, *Spectrochimica Acta, Part B*, v. 52, p. 2043-2049, 1997.
58. PENNINGCKX, W., HARTMANN, C., MASSART, D.L., SMEYERS-VERBEKE, J., *Validation of the calibration procedure in atomic absorption spectrometric methods*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 11, p. 237-246, 1996.
59. ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, *Is my calibration linear?*, *Analyst*, v. 119, p. 2363-2366, 1994.
60. ZORN, M.E., GIBBONS, R.D., SONZOGNI, W C., *Weighted least-square approach to calculating limits of detection and quantification by modeling variability as a function of concentration*, *Analytical Chemistry*, vol 69, n. 15, 1997.
61. BIÈVRE, P., KAARLS, R., PEISER, H.S., RASBERRY, S.D., REED, W.P., *Protocols for traceability in chemical analysis*, *Accreditation and quality assurance*, v. 2, p. 168-179, 1997.

62. HUBER, M.K.W., *Improved calibration for wide measuring ranges and low contents*, Accreditation and quality assurance, v. 2, p. 367-374, 1997.
63. MERMET, J. M., *Quality of calibration in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, Spectrochimica Acta, v. 49B, p. 1313-1324, 1994.
64. CO-OPERATION ON INTERNATIONAL TRACEABILITY IN ANALYTICAL CHEMISTRY - CITAC, *International Guide to Quality in Analytical Chemistry*, 1995.
65. BAKER, S.A., SMITH, B.W., WINEFORDNER, J., *Investigation of Light Scattering for Normalization of Signals in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Applied Spectroscopy, v. 52, n. 1, p. 154-160, 1998.
66. Handbook of Chemistry and Physics, Londres, CRC Press, 74 th edition, , 1993-1994.
67. SHUTTLEWORTH, S., KREMSER, D.T., *Assessment of laser ablation and sector field inductively coupled plasma mass spectrometry for elemental analysis of solid samples*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 13, p. 697-699, 1998.
68. WILLIAMS, J.G. E JARVIS, K.E., *Preliminary assessment of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for quantitative multi-element determination in silicates*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 8, p. 25-34, 1993.
69. PEARCE, N.J.G., PERKINS, W.T., WESTGATE, J.A., *Compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials*, Geostandards Newsletter, v. 6, p. 115-144, 1997.
70. ELLISON , S.L.R., WILLIAMS, A., *Mesaurement uncertainty and its implications for collaborative study method validation and method performance parameters*, Journal of Accreditation and Quality Assurance, v. 3, p. 6-10, 1998.
71. HORN, I., HINTON, R.W., JACKSON, S.E. e LONGERICH, H.P., *Ultra-trace analysis of NIST SRM616 and 614 using laser ablation micropobe-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): a comparison with secondary ion mass spectrometry (SIMS)*, Geostandards Newsletter, v. 21, n. 2, p. 191-203, 1997.

72. SIDDAIAH, N.S. e MASUDA, A., *Preconcentration of noble metals in geological and environmental samples: a nickel sulfide mini-bead technique*, Proc. Japan Acad., 73, Ser. B, p. 13-18, 1997.
73. ASIF, M., PARRY, S.J. e MALIK, H., *Instrumental neutron activation analysis of a nickel sulfide fire assay button to determine the platinum group elements and gold*, Analyst, v. 117, p. 1351-1353, 1992.
74. JACKSON, S. E. , FRYER, B. J., GOOSE, W., HEALEY, D. C. , LONGERICH, H. P. e D. STRONG, F., *Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with nickel sulphide fire-assay collection and tellurium coprecipitation* , Chemical Geology, v. 83, p. 119, 1990.
75. Mc CORMICK, D e ROACH, A. em *Measurement, Statistics and Computation*, Nova Iorque, Norman B. Chapman, p. 247, 1987.