

ENSAIOS PARA A AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DE UM ESPECTRÔMETRO DE MASSAS COM FONTE DE PLASMA INDUZIDO (ICP-MS)

Olívio Pereira de Oliveira Junior * e Jorge Eduardo de Souza Sarkis **

* Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo - CTMSP
Caixa Postal 11253
05598-900, São Paulo, Brasil

** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

A avaliação da performance de um espectrômetro de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS) - PLASMAQUAD PLUS II - fabricado pela VG ELEMENTAL foi realizada através do estudo dos seguintes parâmetros operacionais: (a) sensibilidade de detecção, (b) estabilidade de medição, (c) limites de detecção, (d) linearidade, (e) formação de óxidos e íons duplos, (f) efeito memória, (g) efeito matriz e (h) razão isotópica. Os resultados obtidos mostraram-se coerentes com os dados encontrados na literatura, confirmaram a grande potencialidade desta técnica e demonstram o perfeito domínio operacional do instrumento analítico.

I. INTRODUÇÃO

A literatura técnica especializada tem mostrado, abundantemente, que a introdução do espectrômetro de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS) no campo da análise multi-elementar e isotópica tem permitido a execução de análises mais precisas, rápidas e confiáveis [1].

Com o intuito de qualificar compostos de interesse do ciclo do combustível nuclear, iniciou-se o desenvolvimento de procedimentos analíticos, para este instrumento, baseados nos resultados dos parâmetros operacionais descritos neste trabalho.

II. PARTE EXPERIMENTAL

A preparação das diversas soluções utilizadas neste trabalho foi realizada a partir de soluções padrões de elementos puros, à concentração de 1000 µg/ml, e de ácido nítrico 65% "SUPRAPUR", fornecidos pela Merck (Darmstadt - Alemanha). A água de diluição empregada foi tratada em uma coluna de troca iônica de leito separado, seguida por uma coluna de leito misto.

O instrumento foi ajustado segundo as recomendações do fabricante, que sugere otimizar os

parâmetros operacionais em função da intensidade de sinal fornecida pelo Índio 115 presente em uma solução multi-elementar de calibração. Os valores dos parâmetros operacionais utilizados estão descritos na tabela 1.

TABELA 1. Parâmetros Operacionais

Fonte ICP	Valores
Gás de Refrigeração	Ar a 1 atm
Vazão do Gás de Refrigeração (l/min)	14,0
Vazão do Gás Auxiliar (l/min)	1,0
Vazão do Nebulizador (l/min)	0,96
Vazão de Aspiração da Solução (ml/min)	0,60
Potência Incidente RF (W)	1350
Potência Refletida (W)	< 2
Frequência do RF (MHz)	27,12
Interface	
Diâmetro Sampling Cone (mm)	1,0
Diâmetro Skimmer Cone (mm)	0,7
Profundidade de Amostragem (mm)	10
Tipo de Nebulizador	De Galan

Com o objetivo de executar-se os ensaios de sensibilidade de detecção, estabilidade e limite de detecção, preparou-se uma solução multi-elementar na concentração de 10 ng/ml, contendo Be, Mg, Co, In, La, Pb, Bi e U em meio nítrico, a 2% em volume.

A verificação da linearidade do instrumento foi realizada através da monitoração do sinal de resposta, obtido na solução acima descrita, preparada nas seguintes concentrações: 10 e 100 pg/ml; 1, 10 e 100 ng/ml e 1, 10 e 100 µg/ml.

Para avaliar-se a formação de íons duplos e óxidos, foi preparada uma solução de Bário com a concentração de 50 ng/ml em meio nítrico à 2% em volume. Variou-se, criteriosamente, a vazão do nebulizador de forma a observar-se a variação na taxa de formação de óxidos e íons duplos.

O efeito memória foi avaliado comparando-se a intensidade de sinal gerado por 3 soluções aspiradas consecutivamente: branco inicial, solução de Urânio a 100 ng/ml e branco final. Com a realização deste ensaio, pode-se constatar qual nível de intensidade de sinal permanecerá no sistema devido à circulação da solução acima descrita.

O efeito da matriz foi estudado através da monitoração da intensidade do sinal de resposta de diversos analitos (B, Be, Co, In, Pb, Cd, Gd e Sm) presentes na concentração de 1 µg/ml em soluções com concentrações de Urânio de 0 à 0,1 moles/l.

A determinação da razão isotópica foi efetuada em uma solução de nitrato de urânio preparada a partir de um padrão isotópico certificado, NBS U200. Foram efetuadas 10 leituras consecutivas nos isótopos U235 e U238 permitindo, deste modo, a verificação do nível de precisão e da exatidão típicos para este instrumento.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros fundamentais para análises rotineiras em qualquer técnica analítica são sensibilidade e estabilidade.

A sensibilidade de detecção do instrumento é de $1,0 \times 10^5$ contagens por segundo (cps) para uma solução multi-elementar na concentração de 10 ng/ml. Isto equivale a um sinal de resposta de $1,0 \times 10^7$ cps/ppm de solução, valor suficiente para garantir a detecção de elementos presentes na solução em níveis de pg/ml.

A experiência obtida até o presente momento indica que os fatores que mais influenciam o nível da sensibilidade obtido nos testes de performance diários são a posição de montagem dos componentes do sistema de introdução de amostras, o estado dos cones primário e secundário, a qualidade da focalização dos íons e o nível da resolução ajustada para o analisador quadrupolo.

A estabilidade de medição para os elementos presentes na solução multi-elementar foi determinada para períodos curtos e para períodos longos.

Para períodos curtos (short term), mediu-se o número de contagens obtidas em 10 leituras consecutivas

de 60 segundos cada. O desvio padrão relativo (RSD) obtido foi menor que 2% para todos os elementos. Já para tempos longos (long term), mediu-se o número de contagens em 24 leituras de 60 segundos cada, em um tempo total de 240 min, obtendo-se valores menores que 4%.

As causas potenciais de instabilidade são as flutuações na tensão de alimentação do instrumento, ruídos eletrônicos, flutuações no plasma, obstruções progressivas nos cones metálicos da interface e um elevado conteúdo de sólidos dissolvidos na amostra [2].

A temperatura ambiente sabidamente afeta qualquer instrumento analítico. No caso do ICP-MS, ela ocasiona uma alteração no ajuste da resolução do quadrupolo que compromete a estabilidade de contagens dos íons que chegam ao detector.

O limite de detecção para os elementos presentes na solução foi determinado calculando-se a concentração de uma solução equivalente à 3 vezes o desvio padrão (σ) do número de contagens obtido no branco para um tempo de integração de 10 s.

Os valores obtidos mantiveram-se abaixo de 20 pg/ml para os elementos investigados como indica a tabela 2.

TABELA 2. Limites de Detecção para Elementos de Solução Multi-Elementar.

Elemento	Limite de Detecção (pg/ml)
⁹ Be	9
⁵⁹ Co	10
¹¹⁵ In	9
²⁰⁸ Pb	18
²⁰⁹ Bi	7
²³⁸ U	7

A linearidade de medição, verificada entre 10 pg/ml e 100 µg/ml, demonstrou a existência de um comportamento perfeitamente linear, por 6 décadas, entre 100 pg/ml e 100 µg/ml. Concentrações inferiores a 100 pg/ml, como se vê na Figura 1, geram uma suave alteração na inclinação da reta, já que esta-se atingindo os limites de detecção para os diversos elementos.

Comparando estas 6-7 ordens de magnitude com as 2 ordens obtidas pela espectrometria de absorção atômica (AAS), constata-se que a linearidade é uma grande vantagem desta técnica analítica [3].

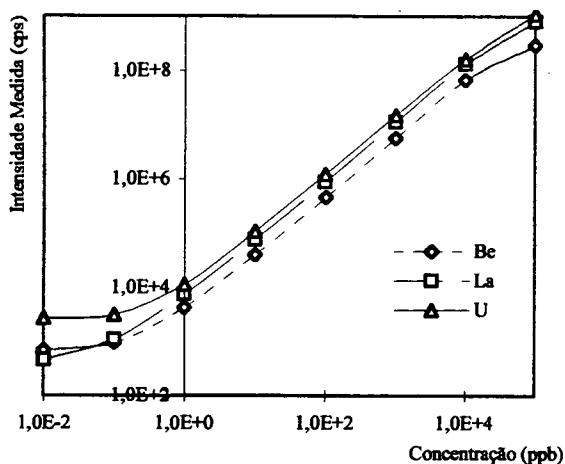


Figura 1. Linearidade de Be, La e U

O nível de formação de óxidos (BaO^+) e de íons duplos (Ba^{2+}) depende basicamente da vazão do nebulizador, potência do RF e profundidade de amostragem. Para uma vazão de 0,96 l/min, potência de 1350 W e profundidade de 10 mm, obteve-se um nível de óxidos igual à 0,083% e de íons duplos de 2,42%.

Para limitar-se a formação de óxidos, evitando o aparecimento de interferências espectrais em massas iônicas de outros analitos, utilizou-se água à temperatura de 4,8°C para refrigerar a câmara do aerossol, o que certamente minimizou a entrada de vapor d'água no plasma.

A extensão da formação de íons duplos (M^{2+}) é controlada pela 2ª energia de ionização do elemento, de forma que somente os elementos com 2ª energia de ionização menor que a 1ª energia de ionização do Argônio (15,76 eV) irão sofrer um grau significativo de formação de íons duplos. Este é o caso de alguns elementos do grupo dos alcalinos terrosos (Ca, Sr, Ba), dos metais de transição (Ti, W) e das terras raras (Ce, Ho, Lu) [4]. De qualquer forma, para obter a máxima sensibilidade, é interessante que cada elemento esteja todo em uma só forma, íon do elemento com ionização simples (M^+).

A realização do ensaio de efeito memória permitiu verificar que, após o processamento de uma solução de Urânio, à concentração de 100 ng/ml, a intensidade do sinal reduziu-se a 0,2% do seu valor original após 120 s de circulação de solução branco, como pode-se ver na figura 2. Este sinal residual deve-se à volatilização do excesso de analito das paredes dos componentes do sistema de introdução de amostras. A determinação deste parâmetro permite estabelecer os tempos ideais de lavagem do sistema entre amostragens consecutivas.

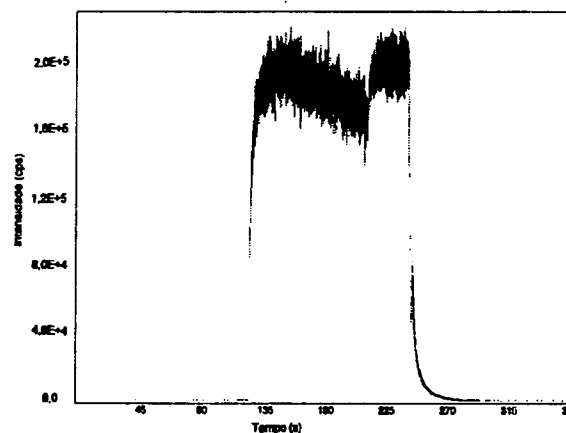


Figura 2. Intensidade do Sinal de U com o Tempo

O aumento da concentração da matriz de Urânio suprimiu gradativamente o sinal de resposta dos analitos presentes na solução. Concentrações superiores a 0,01 mol/l acarretaram uma fortíssima supressão do sinal, como mostra a Figura 3. Dentre os diversos mecanismos apontados como causadores deste fenômeno, estão o efeito espacial das cargas no plasma e os efeitos de difusão e colisão de espécies no interior do plasma [5].

De forma geral, verifica-se que, quanto maior a massa atômica de um elemento, maior é o seu efeito supressor em outros analitos. Por outro lado, quanto maior a massa atômica do analito, menor a sua susceptibilidade à supressão por um outro elemento predominante na solução [6].

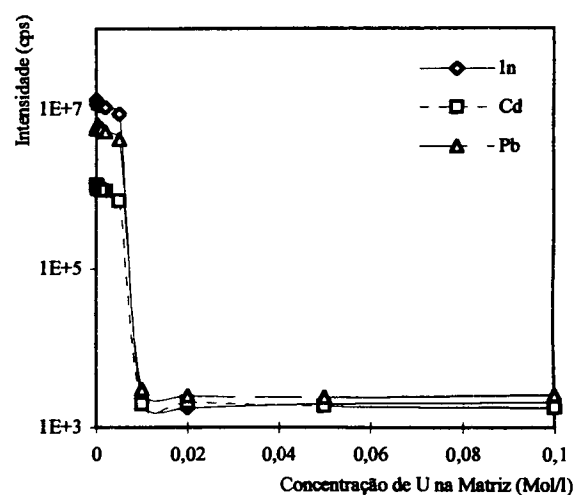


Figura 3. Efeito da Matriz de U

A determinação da razão isotópica foi efetuada em padrão isotópico certificado, NBS U200, gerando uma precisão de 0,35% (desvio padrão relativo de 10 medições) e uma exatidão de 0,19 % (desvio percentual em relação ao valor certificado).

A execução deste tipo de análise, através do uso do espectrômetro de massas por termoionização com analisador magnético, geraria resultados com uma precisão da ordem de 10 a 100 vezes menor. Entretanto, esta técnica requer um tratamento prévio das amostras de Urânio para a eliminação dos íons de Flúor, além de exigir um tempo de análise 10 vezes maior [7].

IV. CONCLUSÃO

Os ensaios realizados para a execução deste trabalho permitiram constatar os excelentes resultados de sensibilidade, linearidade e limite de detecção oferecidos por este instrumento, bem como os moderados resultados de estabilidade e razão isotópica.

As dificuldades provenientes dos efeitos memória e matriz devem ser levadas cuidadosamente em consideração para cada análise específica.

O fato dos resultados experimentais obtidos esquadram-se na faixa de resultados usualmente publicados na literatura, como se vê na Tabela 3, são um testemunho do completo domínio operacional deste importante instrumento analítico.

TABELA 3. Comparação entre os Resultados Obtidos e Publicados na Literatura.

	Resultado Experimental	Resultados Publicados
Sensibilidade (cps/ppm)	10^7	$10^5 - 10^7$
Estabilidade (%)	2	2 - 5
Limite de Detecção (pg/ml)	20	30 - 300
Linearidade (Ordens de Magnitude)	7	6 - 8
Taxa de Formação de Óxidos (%)	0,083	0,2
Taxa de Íons Duplos (%)	2,42	< 3
Razão Isotópica (%)	0,35	0,2 - 0,5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Douglas, D. J., **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Prog. Analyt. Atom. Spectrosc., vol. 8, p. 1-18, 1985.

[2] Date, A. R. and Gray, A. L., **Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Blackie & Son Ltd., London, UK, 1989.

[3] Jarvis, K. E.; Gray, A. L. and Houk, R. S., **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Blackie & Son Ltd., London, UK, 1992.

[4] Vaughan, M. A. and Horlick, G., **Oxide, Hydroxide and Doubly Charged Analyte Species in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Applied Spectroscopy, vol. 40, number 6, p. 434-460, 1986.

[5] Crain, J. S., **Fundamental Characteristics and Applications of an Inductively Coupled Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometry**, United States - Department of Energy - W7405, 1990.

[6] Gregoire, D. C., **The Effect of Easily Ionizable Concomitant Elements on Non-Spectroscopic Interferences in Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry**, Spectrochimica Acta, vol. 42B, number 7, p. 895-907, 1987.

[7] Turner, P. J., **Measurement of Isotope Ratios Using ICP-MS**, in Applications of Plasma Source Mass Spectrometry II, p. 175-185, The Royal Society of Chemistry, UK, 1993.

ABSTRACT

The assessment of an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) - PLASMAQUAD PLUS II - manufactured by VG ELEMENTAL (Winsford, Cheshire, UK) was carried out by the evaluation of the following instrument operational parameters: (a) sensibility, (b) stability, (c) linearity, (d) limits of detection, (e) oxide and doubly charged ions, (f) memory effect, (g) matrix effect and (h) isotopic ratio. The experimental results were coherent with all published data found in literature, confirmed the great potential of the technique and demonstrated the operational control of the instrument.