

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 indutivo (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 poliatômicos.

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 $\text{m}/\Delta\text{m}$ 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	Scan	Scan
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 L 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. Sensitividade e limites de detecção para os elementos quantificados no NIST612.

Isótopo	Sensitividade ^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})	Sensitividade ^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	obtido	recomendado	exat. (%)
	Concentração UMT-1 (ng g^{-1})		
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})			
elemento	obtido	recomendado	exat. (%)
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] Litche,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%.