

4

Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

4.1.

Aspectos gerais

A técnica de ICP-MS tem como principal vantagem a possibilidade de análise multielementar (e isotópica) seqüencial rápida, aliada à alta sensibilidade. Utiliza como fonte de ionização um plasma de argônio de energia alta (até 1,5 kW), e como detector, um espectrômetro de massa de alta ou baixa resolução (setores magnético e elétrico, ou quadrupolo). Cerca de 90% dos elementos da tabela periódica podem ser determinados, com limites de detecção na ordem de 0,001 a 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Chaves, 2008). A Figura 5 ilustra um esquema de um ICPMS tipo quadrupolo, tal como o utilizado neste trabalho, sendo atualmente o instrumento mais empregado para análises rotineiras.

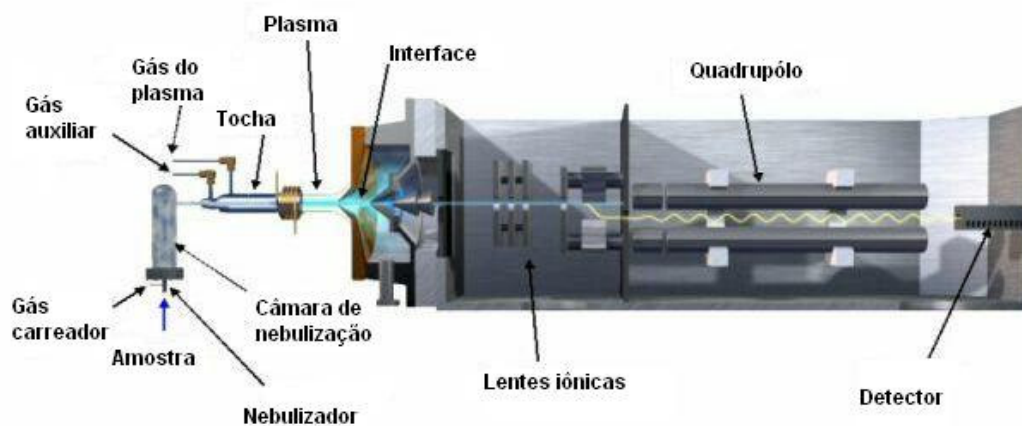


Figura 2- Desenho esquemático de um tipo quadrupolo.

A técnica encontra aplicações em laboratórios de pesquisa e de ensaio rotineiro, em áreas como: a nuclear, química, meio ambiente, análise clínica,

geologia, geoquímica, e controle de materiais (p.ex., na indústria de semicondutores).

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem sido amplamente descrita na literatura (Montaser, 1998) e já foi assunto de dissertações e teses defendidas neste Departamento. Por isso, não serão abordados aqui os fundamentos desta técnica. Serão considerados apenas aspectos teóricos e experimentais diretamente relacionados com o presente trabalho e, em especial, os relacionados com interferências espectrais e não espectrais oriundas da composição complexa da maioria das amostras analisadas.

4.2.

Interferências espectrais em ICP-MS e métodos para a sua correção ou atenuação

Uma interferência é um efeito que faz com que o analito tenha comportamento diferente na amostra e nas soluções de calibração. Os íons formados no plasma podem recombinar-se entre si, com íons provenientes da atmosfera e/ou do próprio argônio gerando íons poliatômicos, e com isso produzindo espécies poliatômicas, podendo ocasionar interferências. Como em outras técnicas espectrométricas, existem dois tipos de interferências em ICP-MS, os espectrais e os não espectrais.

As interferências não espectrais podem ser identificadas através de uma mudança na inclinação da curva analítica (perda de sensibilidade), pela presença da matriz. As interferências de transporte são as mais importantes, sendo causadas por mudanças nas propriedades físico-químicas da amostra (como, por exemplo: mudança de viscosidade, densidade, tensão superficial), devido à presença de sais dissolvidos e/ou reagentes os quais influenciam na taxa de introdução do analito no plasma. Todos esses efeitos podem ser minimizados e/ou eliminados através de diferentes estratégias como: (1) a matrização (em amostras com matriz constante ou semelhante, prepara-se soluções padrão com composição a mais similar possível como a da matriz da amostra – *matrix matching*) é uma alternativa; (2) diluição da amostra com altos teores de sólidos dissolvidos; (3) uso de padrões internos para a correção da supressão e flutuação de sinal; e (4) técnica de adição do analito (consiste em efetuar a adição de concentrações conhecidas dos elementos a serem determinados na solução da

amostra. As concentrações adicionadas devem provocar um aumento significativo no sinal original dos elementos de interesse (tipicamente de duas a três vezes), requerendo uma análise prévia semiquantitativa da amostra).

As interferências espectrais são causadas por íons atômicos ou moleculares que apresentem a mesma massa nominal do analito, resultando em maiores contagens e um maior sinal para a razão m/z do analito de interesse (Chaves, 2008; Santos, 2007). Dependendo da espécie interferente, pode se distinguir entre sobreposição: isobárica, de íons poliatômicos, e/ou íons de óxidos.

As interferências isobáricas e poliatômicas são bem conhecidas e relatadas, e podem ser contornada pela escolha de um isótopo alternativo (quando possível), pela utilização de equações de correção, operação com plasma frio (baixa potência), equipamentos de alta resolução ou com sistemas de células de colisão/reação, ou ainda por formas alternativas de introdução de amostra.

4.3.

Geração de hidretos acoplada ao ICP-MS (HG-ICP-MS)

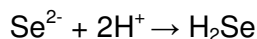
A técnica de ICP-MS apresenta alta sensibilidade para a determinação da maior parte dos elementos da tabela periódica, sem maiores problemas causados por interferências espectrais provocadas por sobreposição isobárica. Esses fatores têm sido significantes para o desenvolvimento e grande aplicação da técnica. Entretanto, enquanto muitos elementos são ionizados com uma eficiência maior que 90% usando um plasma de argônio, elementos dos grupos IVA e VIA, são ionizados com somente 30 a 40 % de eficiência. Associados a esses fatores, interferências espectrais sobre o isótopo mais abundante ou único destes grupos são mais significativos, uma vez que as massas se situam numa faixa crítica do espectro ($m/z \leq 80$).

As reações para gerar hidretos são conhecidas há mais de cem anos, em procedimentos qualitativos e quantitativos, denominados “ensaio de Marsh” e “ensaio de Gutzeit” (Santos 2007). A geração de hidretos (HG) pode ser considerada uma das técnicas mais populares de derivatização para a determinação de traços e ultra traços de quase todos os elementos dos grupos IVA e VIA, em combinação com várias técnicas espectrométricas: AAS, ICP-OES, ICP-MS, A FS (análise por fluorescência atômica).

Segundo Laborda (2002), seleneto de hidrogênio é obtido pela redução de Se (IV) a Se (-II) em meio básico, segundo a reação:



seguida pela protonação de Se (-II) pela acidificação da solução:



Estando os elementos livres de interferências espectrais e não espectrais (pela separação do gás H_2Se da solução salina), que seriam observadas num sistema convencional do ICP-MS, a HG-ICP-MS pode gerar baixos limites de detecção, permitindo a determinação e quantificação dos elementos a nível de traço, mesmo na presença de matrizes complexas.

4.4.

Vaporização eletrotérmica acoplada ao ICP-MS (ETV-ICP-MS)

A técnica de ETV acoplada com ICP-MS (ETV-ICP-MS) possibilita a separação da matriz através de um programa de temperatura em um vaporizador eletrotérmico, sendo o(s) analito(s) vaporizado(s) e transportado(s) para o plasma, resultando na redução de interferências (Dias, 2005).

No ETV, uma pequena alíquota de amostra (10 μL a 50 μL) é introduzida no tubo de grafite, sendo submetido ao programa de temperatura. Na etapa de vaporização a temperatura se eleva, normalmente, acima de 2000 $^\circ\text{C}$, resultando em um vapor contendo os analitos, que são transportados para o ICP para a ionização e posterior detecção. Durante as etapas de secagem e pirólise o orifício de introdução da amostra permanece aberto, o fluxo de argônio entra pelas extremidades do tubo, purgando os vapores indesejáveis para fora do vaporizador e o fluxo do gás carreador (argônio) é direcionado diretamente para o ICP, sem passar pelo tubo de grafite. Antes da etapa de vaporização do(s) analito(s) é incluída uma etapa de resfriamento, garantindo uma máxima rampa de aquecimento, minimizando os efeitos de condensação. O fluxo do gás carreador é invertido, automaticamente, por uma válvula somando-se ao gás do ETV. O tubo é aquecido até a temperatura de vaporização dos analitos, que são transportados para o plasma (Chaves, 2008).

4.4.1.

Modificadores/carreadores em ETV-ICP-MS

A modificação química resulta na alteração das propriedades térmicas dos analitos e/ou da matriz, ou mesmo da superfície de volatilização, através da adição de um modificador adequado. Em ETV-ICP-MS a modificação química reflete também nas propriedades de transporte do vapor dos analitos. O modificador apresenta, assim, efeitos químicos e físicos, sendo esses específicos para cada condição empregada, analito e tipo de matriz.

Os modificadores químicos podem ser adicionados sob forma de solução antes ou ao mesmo tempo em que a amostra está sendo introduzida no tubo de grafite, ou ser previamente depositados no tubo, quando então são chamados de modificadores permanentes. Estes modificadores são purificados *in situ* através da aplicação do programa de temperatura; além disso, aumentam a frequência analítica, já que não necessita de injeções a cada ciclo de medida. A adição de modificadores na forma de solução requer soluções de alta pureza, ou que possam ser purificadas através do programa de temperatura aplicado.

4.5.

Células de reação/colisão

Desde 1990, a tecnologia da célula de colisão/reação tem provado ser um método efetivo para atenuar interferências espectrais e permitir a utilização de isótopos mais abundantes, como, por exemplo, o ^{80}Se na determinação de selênio. Esse método utiliza uma célula de colisão/reação, a qual é composta de um multipólo (quadropólo, hexapólo, octapólo) usualmente operado na radiofrequência (RF) e localizado antes do analisador (quadropolo). Um gás de colisão/reação é inserido dentro da célula onde, por um número de diferentes mecanismos de reações/colisões de interferentes poliatômicos são convertidos em espécies não interferentes. Os íons do analito emergem da célula em direção ao analisador para a separação normal de massas (Duflailly, 2006). Essa tecnologia pode ser considerada uma alternativa interessante à instrumentação de alta resolução (HR-ICPMS), pois concede diferentes possibilidades para a determinação dos elementos em diferentes matrizes pelo uso de reações moleculares com gases puros (p.ex. H_2 , He , NH_3 , CH_4 , O_2) ou misturas deles

(p.ex. H₂ e He), e pela variação de parâmetros instrumentais da célula (D'Illo, 2006).

Os primeiros interesses em explorar a tecnologia de célula de colisão (CCT), que promove dissociações colisionais de íons interferentes, foram utilizando a técnica de ICP-MS. Neste sistema, foi demonstrado que a fragmentação colisional não é muito eficiente, pois os íons podem se mover de uma trajetória estável no campo RF para uma trajetória instável, afetando, por exemplo, a dissociação de óxidos metálicos, MO⁺. Em ICP-MS, a célula de colisão deverá remover completamente íons poliatômicos. A meta é manter a densidade do gás alta o suficiente para eliminar íons indesejáveis (Du e Houk, 2000), sem prejudicar a sensibilidade (taxa de transmissão dos íons). Por outro lado, a transformação do íon, ao invés da fragmentação, é mais discreta, porém abre oportunidades para a redução de muitas interferências espectrais em função das diferentes possibilidades de reação. Na prática, esta abordagem é atraente porque pode ser usado um sistema convencional de introdução de amostra sob condições analíticas normais em ICP-MS (Baranov e Tanner, 1999).

O equipamento desenvolvido pela Perkin Elmer Sciex (e utilizado neste trabalho) opera com a célula dinâmica de reação (DRC) e possui a vantagem do emprego dos parâmetros de Mathieu a e q (RPa e RPq), que criam uma faixa de massa específica de transmissão, rejeitando os íons possivelmente formados por reações secundárias na célula, ou seja, íons produzidos pelas reações dentro da própria célula (Iglesias e colaboradores, 2002). Esses parâmetros definem um “campo de estabilidade” para um determinado íon (m/z) que, por sua vez, depende da capacidade de confinamento entre os pólos e transmissão longitudinal através deste. A estabilidade é afetada pela amplitude e frequência da RF aplicada, massa do íon (m/z), tamanho do multipólo e a voltagem de corrente DC entre os pólos. As regiões de estabilidade e instabilidade são definidas segundo as fórmulas:

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

onde n é a ordem do multipólo; e é a carga eletrônica; V_{dc} e V_{rf} são os potenciais da corrente DC e RF aplicadas entre os pares de pólos; m é a massa do íon; ω é a

freqüência da RF e r_0 é o raio do círculo inscrito que é tangente à superfície interna das hastes do multipólo (Tanner, 2002).

Os gases de reação são selecionados para reagir especificamente ou mais rapidamente com o interferente do analito que se deseja determinar. Os gases mais reativos, seletivos e geralmente mais testados no sistema DRC são o O_2 , NH_3 , CH_4 , N_2O , NO_2 , H_2 e He, sendo CH_4 , H_2 , ou a mistura de H_2 e He, os preferidos para determinação de selênio (Duflailly, 2006; Iglesias, 2002). A Tabela 5 lista os isótopos de selênio, suas abundâncias percentuais e as suas espécies interferentes.

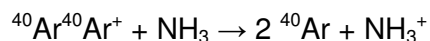
Tabela 5 - Isótopos de selênio e suas interferências poliatômicas mais abundantes (Adaptado de Chen e Jiang, 2006).

Isótopos	Abundância isotópica (%)	Espécies interferentes
^{76}Se	9,02	$^{76}Ge^+$; $^{40}Ar^{36}Ar^+$; $^{60}Ni^{16}O^+$
^{77}Se	7,58	$^{40}Ar^{37}Cl^+$; $^{60}Ni^{16}OH^+$
^{78}Se	23,52	$^{40}Ar^{38}Cl^+$; $^{40}Ar^{37}ClH^+$; $^{62}Ni^{16}O^+$
^{80}Se	49,82	$^{40}Ar^{40}Ar^+$; $^{64}Zn^{16}O^+$; $^{79}BrH^+$;
^{82}Se	9,19	$^{81}BrH^+$; $^{66}Zn^{16}O^+$

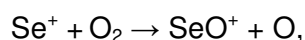
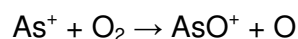
Segundo Iglesias e colaboradores (2002), vários mecanismos de reação têm sido prováveis de acontecer na célula de reação:

1. Reações de transferência de carga: $M^+ + X \rightarrow M + X^+$;
2. Transferência de prótons: $MH^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + M$;
3. Transferência de hidrogênio: $M^+ + XH \rightarrow MH^+ + X$;
4. Transferência atômica: $M^+ + XO \rightarrow MO^+ + X$.

Segundo D'Illo (2006) e Hattendorf e Günther (2003), cada tipo de reação tem uma característica particular, por exemplo, a ocorrência de transferência de carga é governada pelo potencial de ionização do gás de reação e pela energia cinética da fonte de íons. O gás NH_3 é particularmente usado para a minimização de interferências que comprometeriam a quantificação de elementos como Al, Cr, Mn, e V. As interferências provocadas pela presença de Ar e/ou Br no isótopo Se^{80} e ^{82}Se (vide Tabela 5) também são eliminadas pela admissão desse gás na célula de colisão, através de reações de transferências de carga (Tanner, 2002), por exemplo:



No caso da determinação de As e Se, a reação de transferência atômica pode ser aplicada, pois, reações de transferências de carga não corrigem interferências por causa da energia de ionização das espécies envolvidas. Neste caso, o gás de reação pode ser usado para transferir o interferente ou o íon do analito para um poliatômico de diferente m/z. O O₂ reage com o As e Se formando óxidos de acordo com as equações:



e a influência do interferente é então eliminada com a substituição do analito para uma posição diferente no espectro de massas, sob a forma de óxidos. As massas 96 (⁸⁰Se¹⁶O⁺) e 94 (⁷⁸Se¹⁶O⁺) não devem ser usadas quando a matriz apresentar altas concentrações de ferro, pela possibilidade de formação das espécies isobáricas ⁴⁰Ar⁵⁶Fe e ⁴⁰Ar⁵⁴Fe (D'Illo, 2006, Simpson, 2001).

Hattendorf e Günther (2003), em um estudo comparativo entre os gases CH₄, O₂, H₂ e N₂O na determinação de selênio em amostras aquosas, mostraram que CH₄ promoveu a mais efetiva remoção de poliatômicos interferentes, fato observado também em nosso trabalho.