

2 BREVE INTRODUÇÃO SOBRE OS FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

2.1

A espectrometria de massas para análise inorgânica

A técnica de espectrometria de massas (MS) é de grande importância e abrangência na Química Analítica. Físicos, químicos e biólogos tem participado do seu desenvolvimento e de suas aplicações atuais. Com o emprego da MS tem sido pesquisadas até mesmo biomoléculas de grande massa molecular e organismos individuais, como os vírus (Borman et al., 2003).

O espectrômetro de massas é um instrumento analítico, no qual íons, produzidos a partir de elementos presentes em uma amostra, são separados por campos elétricos e/ou magnéticos de acordo com a razão massa-carga (m/z) destas espécies. Um registro é obtido, o espectro de massas, apresentando os tipos de íons e suas quantidades relativas. De um modo simplificado, a grande maioria dos espectrômetros de massas é constituída de três partes principais: um sistema de fonte de íons, o analisador de massas e o detector. Em acréscimo a esses, ainda há um sistema de alto vácuo (ou de ultra-alto vácuo), um dispositivo para introdução da amostra, um sistema de lentes iônicas, e um sistema de registro e processamento dos dados.

A espectrometria de massas teve início no final do século XIX com as investigações sobre a condutividade elétrica através de gases rarefeitos, utilizando-se tubos de descarga. E. Goldstein (1889), empregando um cátodo com perfurações, descobriu um novo tipo de feixe, designado em alemão pelo substantivo *Kanalstrahlen*, ou raios canais. Posteriormente, pela utilização de deflexão magnética, W. Wien (1898) demonstrou que os raios canais eram constituídos de íons positivos. Joseph John Thomson (1907, 1911), na Universidade de Cambridge (Inglaterra), após descobrir o elétron em 1897, durante cerca de uma década desenvolveu o primeiro espectrômetro de massas, o qual foi chamado, então, de espectrógrafo de parábola. Com este aparelho ele obteve os espectros de O_2 , N_2 , CO , CO_2 e fosgênio ($COCl_2$) e detectou ainda a presença de íons negativos, de íons de carga múltipla e íons metaestáveis. Em 1913, ele descobriu os primeiros isótopos estáveis de ocorrência natural do gás nobre neônio: ^{20}Ne e ^{22}Ne . A palavra “isótopo” foi sugerida por F. Soddy, em

1913, para descrição de átomos radioativos (ou não), que ocupam a mesma posição na tabela periódica.

Em 1920, F. W. Aston introduziu o termo “espectro de massas” na Ciência. Esse aluno de Thomson inventou, em 1919, o espectrômetro de massas com focalização por velocidade e, além disso, determinou a composição isotópica e a massa atômica da maioria dos elementos (Aston, 1919). Um ano antes da invenção de Aston, A. J. Dempster (1918) desenvolveu o primeiro espectrômetro de massas de setor magnético com focalização por direção. Ele inventou, também, a fonte de impacto de elétrons para produção de cátions.

Em 1930, R. Conrad aplicou a MS à Química Orgânica. Durante a Segunda Guerra Mundial, os espectrômetros de massas de deflexão magnética, foram utilizados na indústria de petróleo em análises quantitativas. Além dessas aplicações, podem-se destacar nessa época, as pesquisas de A. O. Nier (1953), que permitiram a separação de ^{235}U e ^{238}U , o isolamento de Pu e a construção de bombas nucleares.

Já nesse período histórico, se verificava nítida distinção entre o emprego da MS na Química Analítica Inorgânica ou na Orgânica. No primeiro caso, no sistema de fonte de íons é necessária a atomização completa (após a volatilização) e a simultânea ou posterior ionização, permitindo análise multielementar da amostra. No caso da MS aplicada à Química Analítica Orgânica, as moléculas, no sistema de fonte de íons, são apenas fragmentadas e não completamente atomizadas, ocorrendo também a ionização. Os íons fragmentos obtidos e os perfis de fragmentação são elucidativos na determinação estrutural da molécula. Faz-se distinção, portanto, entre a espectrometria de massas inorgânica, técnica utilizada no presente trabalho, e a espectrometria de massas orgânica.

Em 1936, foi inventado o analisador de focalização dupla (DF), chamado de alta resolução (HR), com geometria Mattauch-Herzog (Mattauch, 1936). Na espectrometria de massas de alta resolução (HR-MS) a geometria mais usada, atualmente, é a de Nier-Johnson (Johnson & Nier, 1953). Devido ao alto custo dessas técnicas de HR-MS, são mais populares os analisadores de massas de tempo-de-vôo (TOF de *time-of-flight*), de quadrupolo, ou, o de aprisionamento de íons (*ion trap*). W. E. Stephens (1946) propôs o conceito de TOF-MS. Os íons são separados em função da velocidade que apresentam, ao percorrerem trajetória

retilínea até um detector. A análise é rápida e permite uma faixa de massas, praticamente ilimitada, o que é ideal nas investigações com biomoléculas.

Wolfgang Paul e H. S. Steinwedel (1953), ambos da Universidade de Bonn (Alemanha), inventaram o analisador (ou filtro) de massa do tipo quadrupolo. Um campo elétrico de quatro cilindros paralelos é usado na separação de íons, a qual envolve a participação de componentes de radiofrequência e de corrente direta. Em geral, a exatidão e a precisão da MS de quadrupolo (Q-MS), especialmente em medidas de razões isotópicas, são inferiores quando comparadas às obtidas na MS de alta resolução. Entretanto, na Q-MS a faixa dinâmica linear das curvas analíticas é excelente, a estabilidade é ótima e esta pode ser aplicada, com sucesso, na *tandem* MS (ou seja, em acoplamentos MS-MS duplos, ou mesmo, múltiplos). Essas vantagens são importantes em análises quantitativas e em pesquisas de medicamentos (Yost & Enke, 1978).

Uma técnica, que se destaca na espectrometria de massas inorgânica, é a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). O plasma indutivamente acoplado (ICP) é um dispositivo, no qual ocorre a vaporização, atomização e ionização do aerossol da amostra, e o qual permite a análise de soluções aquosas, empregando-se nebulizadores convencionais.

Há seis estados físicos conhecidos da matéria: sólido, líquido, gás, plasma, condensado de Bose-Einstein (Cornell et al., 1995) e condensado de férmions (Regal et al., 2004). O plasma consiste em um gás ionizado, contendo elétrons livres, íons, átomos e moléculas. O comportamento das partículas no plasma é governado, principalmente, por interações de Coulomb, e grande parte da matéria em nosso universo visível (99 %) se encontra neste estado. A variedade de plasmas, artificiais ou naturais, é imensa, com a densidade de partículas carregadas, apresentando variação de 32 ordens de grandeza, e com a temperatura, variando de 6 ordens. Plasmas, são encontrados na aurora, na zona incandescente de lâmpadas de descarga, em relâmpagos, chamas de combustão e no centro de estrelas, como o sol. Irving Langmuir, em 1929, emprega, pela primeira vez, a palavra “plasma”, já tendo este sido identificado como um estado da matéria por William Crookes em 1879. Atualmente, há mais de 100 aplicações relacionadas à Ciência e Tecnologia de Plasmas, como por exemplo, na fabricação de dispositivos semicondutores (Eastman, 1999).

O ICP é o plasma de maior relevância na Química Analítica. Os três parâmetros fundamentais mais importantes nas descargas de ICP são: a temperatura de gás (T_g), a temperatura de elétrons (T_e) e a densidade numérica de elétrons (n_e). Em comparação com a chama de combustão clássica, as temperaturas do ICP de Ar são altas, com T_g de 4.500-8.000 K, e T_e de 8.000-10.000 K; o tempo de residência do aerossol da amostra no plasma é relativamente longo (2-3 ms). No ICP de Ar, a vaporização e a atomização do aerossol da amostra ocorrem com alta eficiência numa atmosfera relativamente inerte, o que reduz as interferências químicas e físicas, e as espécies moleculares estão, praticamente, ausentes. Os valores de n_e são altos ($1-3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), cerca de 3 ordens de grandeza maior do que na chama de combustão. O ICP de Ar é um plasma robusto, pois apresenta propriedades fundamentais e características analíticas, que são pouco afetadas por alterações na composição da amostra. Essa robustez permite que a técnica de ICP-MS apresente detecção em condição de “ruído” baixo, e possibilita a determinação de elementos principais, secundários, traço e ultra-traço nos mais diversos tipos de amostra (Montaser, 1998).

A tocha de ICP foi desenvolvida por T. B. Reed (1961), sendo mais utilizada atualmente a tocha de Fassel nas técnicas de ICP-MS e ICP OES (Montaser & Fassel, 1976; Fassel, 1978). Devido a sua geometria com tubos de menor diâmetro, apresenta duas vantagens: menor potência necessária de radiofrequência para sustentar o plasma e menor consumo de Ar. A amostra em forma de aerossol é introduzida pelo canal axial da tocha de ICP, o que resulta num plasma opticamente fino, com pouca ou nenhuma auto-absorção, resultando em ampla faixa dinâmica nas curvas de calibração.

Houk et al. (1980) inventaram uma interface entre o ICP e o analisador de um espectrômetro de massas, o que possibilitou o surgimento da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A interface consistiu num sistema de dois cones (um amostrador e o outro *skimmer*), com orifícios, e na região de pressão intermediária entre a pressão atmosférica do ICP de Ar e o vácuo do analisador de quadrupolo (10^{-5} a 10^{-6} Torr). O ICP de Ar, na ICP-MS, apresenta as seguintes propriedades: produz grande quantidade de cátions monovalentes e mínima quantidade de íons de carga múltipla ou de íons poliatômicos, forma íons com energia adequada para separação em espectrômetros de massas, e minimiza o sinal de fundo no detector de íons

(Montaser, 1998). A técnica de ICP-MS é versátil e rápida, permitindo a análise multielementar e de razões isotópicas nas ciências geológicas, ambientais e de materiais, medicina, agricultura, arqueologia, área forense, biologia e nas indústrias de alimentos, nuclear e de semicondutores (Montaser, 1998; Becker et al., 2000; Becker & Dietze, 1999; Taylor 2001).

2.2

A LA-ICPMS e outras técnicas de espectrometria de massas inorgânicas

O emprego da ablação a laser em Química Analítica surgiu com o trabalho pioneiro de Brech & Cross (1962), os quais aplicaram um laser de rubi na espectrometria de emissão ótica. A palavra ablação é derivada do latim *ablatus* e do inglês *to carry away* e significa o ato de remover ou retirar. A ablação consiste na destruição progressiva e superficial de um material por evaporação, fusão, sublimação, erosão, *sputtering* e explosão, e pode ser efetuada por arco, centelha, lâmpada de descarga incandescente (GDL) ou por laser (Montaser, 1998). A palavra laser é um acrônimo inglês, correspondente a *light amplification by stimulated emission of radiation*. O primeiro laser foi desenvolvido, em 1960, por Theodore Maiman e este era de rubi, um cristal de óxido de alumínio contendo cromo. O laser é um sistema no qual ocorre a amplificação da luz por emissão estimulada de radiação. Os fótons, que o constituem, são coerentes e podem corresponder a um disparo (ou tiro) de alta potência, sendo em alguns casos da ordem de terawatt (10^{12} W = 1 TW).

A ablação, seja por arco, centelha, GDL, ou laser, permite a análise direta de amostra sólida, sem necessidade de prévia digestão. Inicialmente, o laser era utilizado na excitação e ionização de amostras pela formação de plasma *in situ* e acoplamento com espectrometrias de emissão ótica (OES), absorção atômica (AAS) ou de massas (MS). Essa última técnica foi denominada de espectrometria de massas por ionização com laser (LIMS; ou LMMS, sendo “LM”, de *laser microprobe*). Do acoplamento entre a ablação a laser (LA) e a OES, se originou a LA-OES (ou *laser induced breakdown spectroscopy*, LIBS), e com a espectrometria de fluorescência, surgiu a fluorescência induzida por laser (LIF) (Darke & Tyson, 1993; Rusak et al., 1998). Gray (1985) foi quem primeiro

utilizou a ablação a laser como técnica de introdução de amostras, combinada a um detector de ICP-MS. Como consequências desse trabalho, foram introduzidas as técnicas de LA-ICPMS e a ICP-MS com microprobe de ablação por laser (LAM ou LAMP), essa última contendo a sigla, em inglês, de *Laser Ablation Microprobe*. Gray (1985), também, demonstrou a aplicabilidade da LA-ICPMS na análise de amostras geológicas, tanto na determinação de elementos traços, quanto nas medições de razões isotópicas. A LA-ICPOES, uma técnica análoga, foi introduzida por Thompson et al. (1981).

A LA-ICPMS é empregada em análise integral, enquanto a LAM-ICPMS é utilizada na microanálise localizada (análise espacial ou pontual), (Günther et al., 1999). São técnicas de pós-ionização, pois a atomização e a ionização ocorrem separadamente. Inicialmente, acontece a remoção de uma pequena parte superficial da amostra por ablação a laser na câmara apropriada; após, o aerossol formado é carregado até o ICP, onde ocorrem a atomização e a ionização. Essa separação de etapas permite, a princípio, um melhor controle e uma otimização mais eficiente dos parâmetros envolvidos na análise.

A microanálise localizada (LAM-ICPMS) e a análise integral (LA-ICPMS) podem ser comparadas pelos parâmetros analíticos envolvidos, como o diâmetro do feixe laser sobre a superfície do alvo, a energia do pulso de laser, o diâmetro da cratera formada, a massa ablacionada e os LDs, como apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Comparação entre a análise integral (LA-ICPMS) e a microanálise localizada (LAM-ICPMS), adaptado de Günther et al. (1999)

Parâmetros	Análise integral	Microanálise localizada
Diâmetro do feixe laser	> 100 μm	< 100 μm
Energia do pulso laser	10-100 mJ	1-10 mJ
Diâmetro de cratera	0,1-1 mm	5-100 μm
Massa ablacionada	2 μg - 2 mg	0,25 ng – 2 μg
LD	1 mg kg^{-1} - 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$	1 mg kg^{-1} - 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$

Um instrumento de LA-ICPMS apresenta os seguintes componentes básicos: laser, câmara de ablação e detector de ICP-MS. É importante citar, também, o uso de uma câmara de TV com monitor para localização da

amostragem no alvo e monitoramento da ablação. A tecnologia de TV evita danos perigosos aos olhos ou à pele do operador, os quais poderiam ocorrer, caso houvesse observação direta. Pode-se dispor, ainda, de um microscópio ótico acoplado à câmara de ablação. A técnica permite a análise direta de amostra sólida, e pertence ao amplo grupo da espectrometria de massas inorgânica, o qual inclui ainda oito outras técnicas (Becker & Dietze, 2000): de fonte de centelha (SS-MS), de descarga incandescente (GD-MS), de ionização térmica (TI-MS), de íon secundário (SI-MS), de partículas neutras produzidas por *sputtering* (SN-MS), por ionização com laser (LI-MS), por ionização de ressonância (RI-MS) e com acelerador de partículas (A-MS).

Como já mencionado, a espectrometria de massas pode ser classificada em duas subdivisões: a de ionização direta ou a de pós-ionização. Na MS de ionização direta, a vaporização e a atomização da amostra ocorrem, em modo simultâneo, com a ionização; como por exemplo, na ICP-MS, SS-MS, SI-MS e LI-MS. Na MS de pós-ionização, as etapas de atomização e de ionização ocorrem em seqüência e em partes distintas do instrumento, como acontece na LA-ICPMS, TI-MS com dois filamentos, GD-MS e SN-MS (Becker & Dietze, 2000). Na década de 1960, foram construídos os primeiros instrumentos de espectrometria de massas com fonte de centelha (SS-MS). Nesse tipo de fonte, um plasma de centelha é gerado entre dois eletrodos com forma de pino contendo a amostra, a qual é vaporizada, atomizada e ionizada por impacto dos elétrons presentes no plasma da centelha. Há necessidade de alto-vácuo nessa fonte, e devido à alta energia inicial dos íons formados (de alguns keV) deve-se acoplar a este dispositivo um DF-MS, por exemplo, de geometria Mattauch-Herzog, e com combinação de setores elétrico e magnético (Becker & Dietze, 2000). A SS-MS permite a análise multielementar de elementos traços de material condutor, ou não condutor de elétrons. Nesse último caso, a amostra é pulverizada e misturada com um pó condutor de alta-pureza (grafite, prata, cobre) e moldado na forma do eletrodo. Os LDs relativos estão na faixa de 1-100 $\mu\text{g kg}^{-1}$, e na detecção são empregadas placas fotográficas sensíveis aos íons. Jochum et al. (1997) empregaram um contador “multi-íon” na SS-MS, resultando em aumento da sensibilidade da ordem de 20 vezes e em melhoria da repetitividade. Essa metodologia, também foi empregada em análise de rochas, após fusão direta;

sendo obtida repetitividade de 2-7 % e boa exatidão (Stoll & Jochum, 1999). A diluição isotópica foi aplicada na SS-MS com detecção fotográfica de íons, obtendo-se repetitividade de 3-10%; entretanto, esta metodologia é cara e demorada (Jochum et al., 1981). Saprykin et al. (1999) inventaram a *gliding* SS-MS (GSSMS) e realizaram análise de monocristais não condutores. A SS-MS foi um método importante, entre 1970 e 1980, na análise de elementos-traço em metais de alta-pureza, semicondutores, cerâmicas e amostras geológicas (Becker & Dietze, 2000). Entretanto, já nesse período, a GD-MS passou a prevalecer sobre a SS-MS, nos métodos para análise direta de amostra sólida.

A espectrometria de massas com descarga incandescente (GD-MS) é um dos métodos analíticos mais eficientes nas determinações de elementos traços e nas análises por perfilamento em profundidade para amostras sólidas condutoras. É um método de pós-ionização, com a remoção inicial da amostra, por bombardeio com cátions de Ar e a posterior ionização, no plasma da descarga incandescente. Os LDs relativos podem ser de até 100 ng kg^{-1} e, em comparação com a SS-MS, apresenta sensibilidades e repetitividades melhores, necessitando, apenas, de fonte a baixa pressão (0,1-10 Torr). O espectrômetro de massas, na GD-MS, pode ser de dupla focalização e setor de campo, de quadrupolo, de íon-*trap* ou TOF (Becker & Dietze, 2000). Os íons, após a separação, são coletados por detectores eletrônicos (fotomultiplicadores ou *channeltrons*). A aplicação mais importante da GD-MS é no controle de qualidade, envolvendo a análise integral e multielementar de amostras metálicas ou semicondutoras (Venzago, 1998). A análise integral de amostra isolante não é aconselhável por GD-MS de corrente direta (dc GD-MS) devido aos efeitos de acúmulo de carga (*charging-up*), que ocorrem na superfície da amostra. Por isso, foi aplicada a técnica do cátodo secundário (Schelles, 1995, 1996). Essa técnica consiste na mistura da amostra com um pó aglutinante condutor, e apresenta duas desvantagens: aumento da formação de íons poliatômicos (por exemplo, argetos ou óxidos) e o aumento dos LDs. Surgiu, então, a GD-MS de radiofrequência (rf-GD-MS), a qual, pela utilização de um DF-SF-MS com geometria reversa de Nier-Johnson (Becker et al., 1997), permitiu resoluções de massa ($m/\Delta m$) de até 10.000, mas também, se observou forte efeito de memória. Esse efeito é creditado a uma maior corrente de feixe iônico, comparativamente, ao que acontece na ICP-MS, ou na LA-ICPMS.

Na análise direta de amostras sólidas a técnica de LA-ICPMS suplantou a dc-GD-MS e a rf-GD-MS por causa da maior sensibilidade da primeira, apresentando estas os respectivos LDs: 10 ng kg^{-1} , 100 ng kg^{-1} e $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (Becker & Dietze, 2000). A degradação dos LDs acontece, principalmente, em valores maiores de m/z. Outra causa do sucesso da LA-ICPMS reside no fato, do arranjo experimental na rf-GD-MS ser mais dispendioso e complexo do que na técnica com ablação a laser. Em análises de superfícies e/ou por perfilamento em profundidade, outra técnica mais acessível e menos dispendiosa do que a GD-MS é a GD-OES (Becker & Dietze, 2000).

As técnicas de SI-MS e SN-MS substituíram a GD-MS em análises de superfície devido à possibilidade de se determinar a distribuição lateral de elementos, com valores de resolução em profundidade menores, de várias ordens de grandeza. As duas técnicas são baseadas nos mesmos princípios. Sob alto-vácuo, a superfície da amostra é bombardeada com um feixe iônico primário (Ar^+ , Cs^+ , Ga^+ , O^- , ou O_2^+) de energia da ordem de alguns keV. Os íons primários penetram na superfície da amostra em diferentes profundidades (1-10 nm), transferindo energia cinética. Esse processo depende do tipo de amostra, da energia do íon primário e da massa do mesmo. Ocorre, como consequência do bombardeio com esses íons, a remoção (*sputtering*) de íons secundários (cátions e ânions, mono e poliatômicos) e de espécies (ou partículas) neutras a partir da superfície. Na técnica de SI-MS, os íons secundários (cátions e ânions) são analisados; mas na SN-MS, estes são suprimidos, enquanto as partículas neutras sofrem pós-ionização, em plasma de Ar, por impacto eletrônico ou com laser. O detector de MS, na SI-MS e na SN-MS, pode ser de quadrupolo, de dupla focalização e setor de campo, ou TOF (Becker & Dietze, 2000).

Além da LA-ICPMS, há outras técnicas de MS induzidas por laser, como por exemplo, as espectrometrias de ionização com laser (LI-MS), e por ionização de ressonância (RI-MS). A LI-MS baseia-se na ionização, por fótons laser, em um micro-plasma, que se forma sob alto-vácuo. Essa técnica requer MS com resolução de massa ($m/\Delta m$) maior do que 1.000. Na RI-MS, um, ou mais de um laser, são modulados, com a precisão requerida para formar estados excitados e perfazer ionização de um analito específico. As técnicas LI-MS e RI-MS empregam fontes de íons de alto-vácuo, e nestas, a formação de íons poliatômicos

é reduzida, em comparação com as fontes de pressão atmosférica (como por exemplo, o ICP). A espectrometria de massas com acelerador de partículas (AMS), a RI-MS e LI-MS, são técnicas de alto custo quando comparadas à LA-ICPMS. Porém, pelo uso da RI-MS ou da AMS podem ser efetuadas determinações precisas e exatas de razões isotópicas, e quantificações de elementos em baixas concentrações com alta seletividade (Becker & Dietze, 2000).

Dentro da espectrometria de massas inorgânica, as análises de superfície podem ser feitas, pelo emprego das técnicas: SI-MS, SN-MS, LA-ICPMS, GD-MS ou GD-OES. Na determinação direta de elementos traços e ultra traços em amostras sólidas, há as opções: LA-ICPMS, GD-MS ou SS-MS, sendo possível a análise de amostras geológicas, como por exemplo, rocha, mineral, inclusão fluida e solo, pelo uso destas técnicas. A análise isotópica, tanto de isótopos estáveis, quanto de radionuclídeos de longa vida, pode ser feita por TI-MS, LA-ICPMS ou SI-MS. Pode-se utilizar, também, SS-MS, LI-MS, GD-MS, SN-MS ou RI-MS; entretanto, a repetitividade não é adequada, variando de 0,02 -1 % (SN-MS) a 5 % (RI-MS), em ambos os casos, com emprego de coletor simples (Becker, 2002a).

A espectrometria de massas de ionização térmica (TI-MS) permite a determinação de razões isotópicas com ótima exatidão e repetitividade menor do que 0,01 %. São utilizados dois filamentos: num dos quais, a amostra (solução aquosa com volume de 1-10 μL) é aplicada e vaporizada, sendo este filamento, geralmente, de Re de alta-pureza; no outro filamento ocorre a ionização dos átomos e moléculas vaporizados. A energia inicial dos íons formados é baixa (0,1-0,2 eV), sendo empregado detectores MS com um ou dois setores de campo magnético. Os coletores múltiplos melhoram a repetitividade das medições, sendo melhor do que na LA-ICPMS (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Repetitividade (%) na medição de razões isotópicas com o emprego de diferentes técnicas, adaptado de Becker (2002a).

Técnica	Coletor simples	Coletor múltiplo
TI-MS	0,01-1	0,002-0,01
ICP-MS	0,02-2	0,002-0,01
LA-ICPMS	0,08-1	0,006-0,02

A TI-MS permite a determinação de elementos traços com ótima exatidão pelo método de diluição isotópica (ID-MS). Esse método de quantificação necessita de isótopos altamente enriquecidos. A preparação da amostra na TI-MS é demorada, pois envolve digestão de amostra sólida e pré-tratamento. Por causa disso, a TI-MS vem sendo substituída pela ICP-MS com coletores múltiplos (Becker & Dietze, 2000).

O processo de amostragem de sólidos, que apresenta maior versatilidade na espectrometria de massas com ICP, é o da ablação a laser (Günther & Hattendorf, 2005). Dentre as vantagens da LA-ICPMS, pode-se citar: a análise de sólidos de difícil solubilização, condutor ou não de eletricidade, orgânico ou inorgânico, como recebido ou pulverizado, reduções no tempo de análise, no custo e na contaminação, diminuição de interferências espectrais, análise integral ou micro-análise localizada, e necessidade de pouca quantidade de amostra (Montaser, 1998; Russo et al., 2002). Dependendo do sistema de medição utilizado, quantidades de amostra da ordem de 1 pg, ou mesmo de 1 fg, em alguns casos, podem ser analisadas por LA-ICPMS. Enquanto na ICP-MS com aspiração de soluções (SN) pode-se obter faixa dinâmica linear da curva de calibração de até 10 ordens de magnitude, na LA-ICPMS (ou na LA-ICPOES) consegue-se de 2 a 4 ordens de magnitude. Na Tabela 2.3, são apresentados, comparativamente, algumas figuras de mérito típicas das técnicas de SN-ICPMS e LA-ICPMS (Becker, 2002b; Günther et al., 2000).

Tabela 2.3 - Comparação entre as técnicas de SN-ICPMS e a LA-ICPMS

Parâmetro	SN-ICPMS	LA-ICPMS
LD	1-100 pg L ⁻¹	0,1-100 µg kg ⁻¹
Exatidão	± 1-5 %	± 2-25 %
Repetitividade	1-4 %	2-10 %

A exatidão depende do método de calibração adotado (Günther et al., 2000). A repetitividade de 2-5 %, quando obtida em análise de elementos traços por LA-ICPMS, indica que a amostra é homogênea (Becker, 2002b). A técnica de LA-ICPMS não é robusta e é necessário, em geral, o emprego da “padronização interna” (elemento de referência) para compensar diferenças nas eficiências de

ablação, transporte e ionização. O sinal obtido nas determinações por LA-ICPMS, utilizando tiro único e poucos tiros, é transiente, sendo o ideal um detector do tipo TOF-MS, no caso de análises envolvendo um maior número de elementos. Entretanto, o quadrupolo é suficientemente rápido para permitir a realização de uma varredura rápida, no modo *peak jumping*, permitindo a determinação simultânea de até 8 ou 10 elementos (isótopos) mesmo em sinais transientes. Longerich et al. (*apud* Durrant, 1999) publicaram recomendações importantes para determinação de analitos e cálculo dos LDs, em análises através de sinais transientes por LA-ICPMS. Dentre essas, pode-se citar: a observação da resposta temporal para acompanhamento e otimização da ablação; aquisição do sinal de fundo antes de cada análise; uso do tempo de residência (*dwell time*) em um pico de um valor, que seja no mínimo cerca de seis vezes o valor do tempo de acomodação do quadrupolo (*quadrupole settling time*); e utilização de um ponto por pico (*peak-hop*). Essa relação recomendada, entre o tempo de residência em um pico, e o tempo de acomodação do quadrupolo, resulta na perda de, apenas, cerca de 15 % do tempo total de medição. Uma análise por LA-ICPMS, típica de um mineral silicato envolve, geralmente, uma gama de 25 elementos: dois elementos de referência (que são componentes principais, como Ca e Ti), elementos da quinta linha da tabela periódica (Sr, Y, Zr e Nb), elementos da sexta linha (Ba, lantanídeos, Hf e Ta), e actinídeos (Th e U) (Durrant, 1999).

Sinais estacionários em LA-ICPMS, que permitem a determinação simultânea de 40 ou mais elementos, podem ser obtidos no modo rastreamento ou varredura do laser. Maiores informações sobre este modo de operação, adequado para análise integral de alvos homogêneos, tais como os utilizados neste trabalho, serão apresentados posteriormente.

Os parâmetros do espectrômetro de massas, que devem ser selecionados pelo operador, incluem, entre outros: número de elementos (ou isótopos), tempo de acomodação do quadrupolo, tempo de residência em um pico, varreduras por leitura, leituras por replicata, número de replicatas e número de pontos por pico espectral.

O fenômeno de produção de radiação laser foi verificado em milhares de substâncias, e nos estados físicos gasoso, líquido e sólido. Os sistemas laser podem ser classificados em seis categorias principais: laser de gás monoatômico,

de gás molecular, de vapor de elemento metálico, de estado sólido, semicondutor e de corante (van Hecke & Karukstis, 1998).

O laser é uma fonte de luz com propriedades específicas. A radiação eletromagnética produzida em um sistema laser é de alta monocromaticidade, de baixa divergência, de extremo brilho, e apresenta coerência espacial e temporal, polarização controlável e *speckle*. Os pontos de uma superfície áspera (ou não polida), iluminados por um laser, espalham luz através de ondas esféricas. São detectados pontos de luz pela retina dos olhos, os quais são padrões de interferência destrutiva e construtiva. Nisso consiste o *speckle*, fenômeno este, causado por luz de alta coerência. As características únicas da luz do laser são resultantes do acoplamento de vários fenômenos distintos, como bombeamento ótico ou elétrico, geração de inversões de população, emissão estimulada e amplificação (van Hecke & Karukstis, 1998).

A amplificação da luz ocorre na cavidade do laser, um dispositivo contendo um meio *lasing* (ou meio ativo), entre dois espelhos paralelos. Um dos espelhos apresenta reflectividade de 100 %, e a do outro, é um pouco menor. Essa idéia, de multiplicação dos fótons, em muitos estágios e com altos ganhos, foi proposta por Schowlow & Townes (1958). Pulsos de laser são produzidos, ao se ligar, ou se desligar, um laser de onda contínua (CW), por meio de um interruptor (*shutter*). Há, basicamente, três tipos de interruptores: os eletro-óticos (E-O), os acústico-óticos (A-O) e os de absorvedor saturável. Esse último consiste num corante (molécula orgânica), o qual absorve no $\lambda_{\text{máx}}$ da emissão laser, mas cuja absorvidade diminui, com o aumento da intensidade do laser. Em valores de baixa potência de emissão estimulada, dentro da cavidade do laser, a transmissão é bloqueada. O contrário ocorre, em valores de alta potência, tornando-se o corante transparente ao laser (van Hecke & Karukstis, 1998). Os interruptores eletro-óticos dependem de aspectos da luz polarizada; enquanto, os acústico-óticos, são dependentes da difração da luz. A célula de Pockels é o interruptor E-O mais versátil. Emprega um cristal birrefringente uniaxial (como KH_2PO_4), o qual se torna biaxial, pela aplicação de um campo elétrico. Pelo uso em conjunto com um polarizador de saída, o cristal de efeito Pockels permite a variação da intensidade da luz transmitida. Outro tipo de interruptor E-O, a célula de Kerr, contém um líquido de alta polaridade elétrica (como nitrobenzeno), servindo este como meio ótico não-linear. Define-se o fator “Q”, ou qualidade de uma cavidade

laser, como a razão entre a energia armazenada, dentro da cavidade, e a energia perdida através dos espelhos. A Q-comutação (*Q-switching*) consiste na transformação de um valor de baixo Q, em um de alto Q. O contrário é chamado de *cavity dumping*. A Q-comutação, feita com células de Pockels, ou com interruptores A-O, resulta em pulsos gigantes, da ordem de gigawatt (GW, 10^9 W) e com duração da ordem de nanosegundos. O uso de espelhos rotatórios permite obter laser tipo Q-comutado com pulso de duração de microsegundos e com potência menor do que a obtida pelo uso de células de Pockels (van Hecke & Karukstis, 1998).

Alan Gray, em 1985, na invenção da técnica de LA-ICPMS, utilizou um laser de rubi (Gray, 1985). O rubi é constituído de óxido de Al (Al_2O_3), contendo Cr_2O_3 na proporção mássica de cerca de 0,05 % (m/m). A emissão estimulada, ou *lasing*, ocorre entre níveis de energia do íon cromo, Cr^{3+} . Na Figura 2.1, está apresentado o diagrama de níveis de energia, correspondente ao laser de rubi.

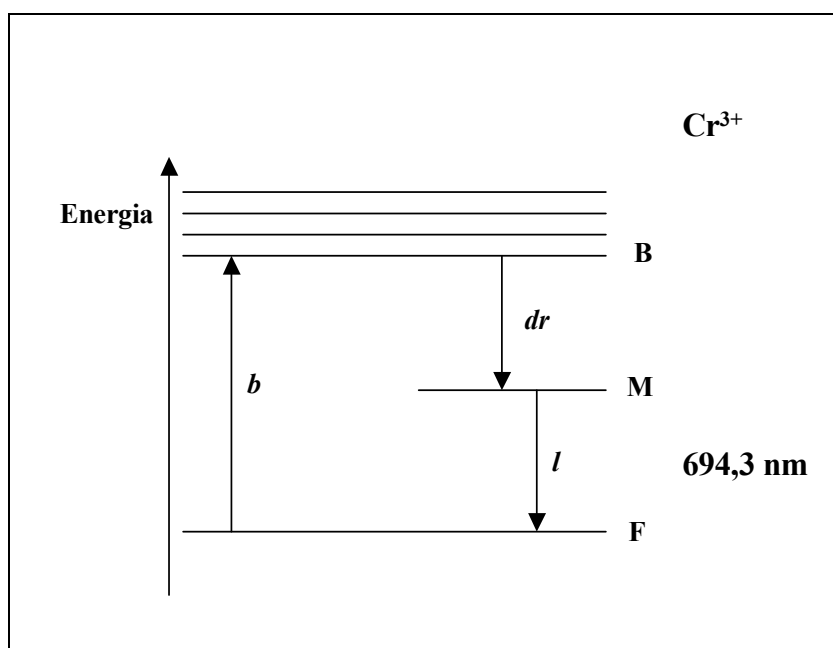


Figura 2.1 - Diagrama de níveis de energia do íon Cr^{3+} em laser de rubi, adaptado de Durrant, 1999.

Íons de cromo, Cr^{3+} , no estado fundamental (F, nível $^4\text{A}_2$), são excitados para uma banda de energia mais alta (B, com níveis $^4\text{F}_2$, $^4\text{F}_1$), em um processo conhecido como bombeamento óptico (*b*). Esse processo é produzido por um *flash* intenso de luz branca proveniente de uma lâmpada de Xe. Segue-se à excitação, uma rápida transição não-radiativa, ou decaimento rápido (*dr*), para nível

intermediário metaestável (M). O tempo de meia-vida relativamente longo, desse estado metaestável (M), conduz a uma inversão de população. Transições espontâneas produzem fótons com comprimento de onda de 694,3 nm, os quais provocam emissões posteriores, em processo de *lasing* (*l*), conforme a Figura 2.1.

A radiação emitida por um laser de rubi ocorre na região do visível, e apesar de ser absorvida por uma variedade de materiais, é transparente para alguns vidros e polímeros. A estabilidade térmica do laser de rubi é boa, mas este apenas pode ser utilizado com taxas de tiros menores do que 1 Hz, acarretando baixa repetitividade entre tiros (*shot-to-shot*). A qualidade ótica do bastão de rubi é pobre, o que pode causar aumento da divergência do feixe focalizado. É excelente, a ótica microscópica do laser de rubi, servindo esta de base para aperfeiçoamentos posteriores. O arranjo ótico na LA-ICPMS é de extrema importância para o sucesso nas determinações efetuadas (Montaser, 1998).

No presente trabalho foi empregado um laser do tipo Nd:YAG, que é uma granada sintética de Y e Al ($Y_3Al_5O_{12}$) com impureza de Nd. Arrowsmith (1987) introduziu o laser de Nd:YAG na LA-ICPMS, aplicando o método na análise de metais. Na Figura 2.2, está apresentado o diagrama dos níveis de energia do íon de neodímio, Nd^{3+} , o meio ativo do laser Nd:YAG.

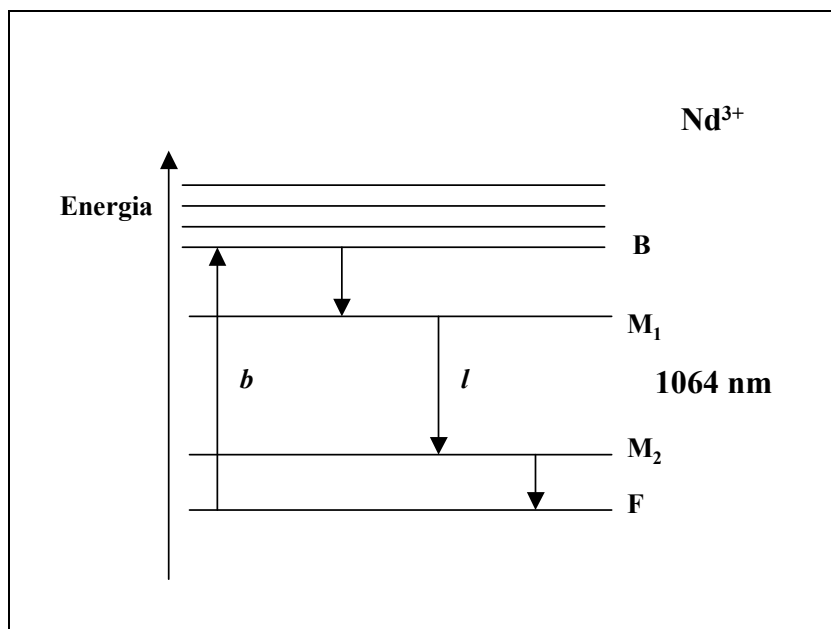


Figura 2.2 - Diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} em laser Nd:YAG (Fonte: Margulis, 1992).

A potência de bombeamento é baixa, em comparação com o laser de rubi, o que é uma vantagem importante. Nesse sistema de quatro níveis (F, M_1 , M_2 , B), o cátion Nd^{3+} emite no comprimento de onda (λ) de 1.064,14 nm (correspondente à frequência fundamental); em transição (I), que parte do nível $^4F_{3/2}$, com um tempo de vida de 0,01 ms a 1,0 ms, para o nível $^4I_{11/2}$, que se situa 0,28 eV acima do estado fundamental (F), vide Figura 2.2. Essa transição ocorre entre dois níveis metaestáveis (M_1 e M_2), na região do infravermelho (IV), com pulsos de energia na faixa 10-300 mJ (Durrant, 1999). A operação, em conjunto com cristais de ótica não-linear permite que a frequência fundamental seja duplicada (532 nm, de cor verde), triplicada (355 nm), quadruplicada (266 nm) ou mesmo quintuplicada (213 nm). Os três últimos comprimentos de onda ocorrem na região do UV. Cristais utilizados incluem dideutero fosfato de K (KD_2PO_4) ou niobato de Li (LiNbO_3) (Margulis, 1992).

No Nd:YAG, o íon Nd^{3+} substitui o Y^{3+} da rede cristalina de uma granada sintética de Y e Al (YAG). A proporção numérica dessa substituição é de 0,2 – 1,4 % ($\text{Nd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$), correspondendo à proporção mássica de 1-2 %, de impureza de Nd, no cristal de YAG (van Hecke & Karukstis, 1998). No caso de um cátion trivalente de metal de transição, como o Cr^{3+} , este substitui o Al do YAG. Outros lantanídeos e metais de transição podem ser utilizados na dopagem, como o Ho, Tm, Er e Yb. O YAG é um material ótimo para uso como emissor de laser porque apresenta alta transmissão ótica (abaixo de 300 nm), isotropia ótica, permite alta fluência (sem dano ou distorção significativa da frente de onda), excelente condutividade térmica, índice de refração alto e uniforme, estabilidade química, robustez, dureza mecânica e uma maior durabilidade do que emissores de vidro ou de sílica fundida. Há laser de vidro dopado com Nd, que também emite no comprimento de onda de 1.064 nm. Outros materiais hospedeiros do Nd são o fluoreto de Y e Li (YLF) e o orto-vanadato de Y (YVO), ambos, com comprimento de emissão no IV (1.054 nm).

No período de 1994-1999, foram feitas investigações com o laser Nd:YAG operando em 532 nm, 355 nm e 266 nm. O emprego deste último comprimento de onda (266 nm), melhorou o acoplamento laser-amostra em análises de amostras geológicas por LA-ICPMS, como por exemplo: apatita, quartzo, fluorita e calcita (Durrant, 1999). A diminuição do comprimento de onda do laser por processos de ótica não linear resulta em perda de potência e energia.

Para um laser tipo *excimer*, por exemplo, de ArF (193 nm) ou de XeCl (308 nm), consegue-se energia alta de pulso na região do UV e somada a outra vantagem: a taxa de tiros pode ser aumentada até 300 Hz (vide Tabela 2.4).

Tabela 2.4 - Comparação entre os sistemas de ablação a laser Nd:YAG e *excimer*.

Tipo	λ (nm)	Energia do pulso (mJ)
Nd:YAG	1.064	0,2 – 550
	532	-
	355	-
	266	0,01 – 40
	213	2
<i>Excimer</i>	193	200
	308	100-1.000

(Fonte: Montaser, 1998 e Günther et al., 2000)

Em 1999, tiveram início as primeiras aplicações do laser tipo *excimer* em LA-ICPMS. A operação desse laser corresponde a transições eletrônicas entre moléculas, e a cavidade contém uma mistura gasosa e não um material sólido, como ocorre no laser de Nd:YAG ou de rubi. A palavra inglesa *excimer*, é abreviação do termo “dímero excitado” (*excited dimer*). Como, em geral, os átomos constituintes das moléculas são diferentes, seria mais apropriada a designação de “*exciplex*”, abreviação de “*excited state complex*” (a qual não é de uso comum). No laser tipo *excimer*, o comprimento de onda no qual ocorre o *lasing* é determinado pela natureza do complexo excitado formado. Esse complexo, em geral, é produzido a partir de um gás nobre e um átomo de halogênio, sendo estável no estado excitado (Exc), porém, sofrendo decomposição no estado fundamental (Fund), vide Figura 2.3. O meio ativo é constituído por espécies diatômicas, em estado excitado (AB^* , ou Exc na Figura 2.3). O *lasing* conduz a um estado dissociativo, no estado fundamental ($A + B$, ou Fund). Embora o laser tipo *excimer* apresente apenas dois níveis, a sua eficiência é muito alta, pois a inversão de população é assegurada pela ausência de população no estado fundamental.

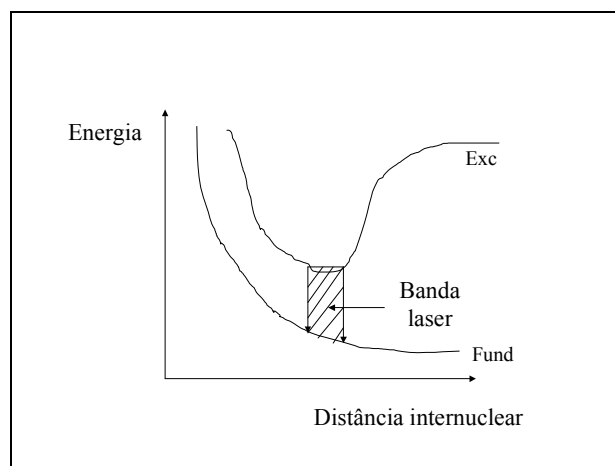


Figura 2.3 - Diagrama de níveis de energia eletrônicos de complexo excitado (Exc) e de espécies constitutivas dissociadas (Fund) em um laser tipo *excimer*, adaptado de Durrant, 1999.

Em geral, a mistura gasosa de um laser tipo *excimer* apresenta a seguinte composição: um gás inerte tampão, He ou Ne (90 % a 99 % da pressão total), o qual serve para transferência de energia; um gás nobre (1 – 9 %) e O_2 , F_2 ou Cl_2 (o restante). Uma descarga elétrica inicia reações em cadeia, produzindo o *excimer* metaestável (Ar_2^* , Kr_2^* , Xe_2^* , ArO^* , ArF^* , KrF^* , etc). Considerado, *in strictu sensu*, o laser tipo *excimer* não seria um “laser”, mas um sistema super-radiante, sem necessidade de amplificação da luz (van Hecke & Karukstis, 1998).

Sistemas de ablação com laser tipo *excimer* operam nos comprimentos de onda, respectivamente de: XeF (351 nm), XeCl (308 nm), KrF (248 nm), KrCl (222 nm), ArF (193 nm) e F_2 (157 nm); sendo todos na região do UV (Russo et al., 2002c). Enquanto o laser Nd:YAG, a 266 nm apresenta energia de fóton de 4,66 eV, esta aumenta para 7,90 eV no laser de F_2 (157 nm). É esperado que com o aumento da energia de fóton haja um incremento da taxa de ablação, e redução no efeito de fracionamento elementar. A princípio, esses dois efeitos, produziriam LDs melhores e uma maior repetitividade e exatidão nas análises por LA-ICPMS. Um fóton laser de energia mais alta permite a quebra das ligações presentes na amostra e, além disto, este fóton consegue penetrar com maior facilidade na blindagem do micro plasma formado. Não há, portanto, mecanismos térmicos nesse tipo de ablação (Russo et al., 2002c). Consegue-se um melhor controle do tamanho da cratera obtida, o que não se verifica pelo emprego de outros sistemas

de ablação a laser. O mesmo ocorre com a distribuição de partículas no aerossol formado, em função do tamanho (Montaser, 1998). Outra vantagem é que, devido à alta energia dos fótons, há foto-ejeção de elétrons na superfície da amostra, possibilitando a sustentação de microplasmas induzidos, mesmo com energia de pulso relativamente baixa. A coerência espacial é deficiente no laser tipo *excimer*, o que prejudica a micro-análise localizada. Esse problema pode ser eliminado pelo emprego de um sistema ótico mais sofisticado (Montaser, 1998).

O laser tipo *excimer* é o mais eficiente e potente na região do UV. Entretanto, os custos de aquisição e operação são mais altos, sendo necessária a alimentação da cavidade do laser com os reagentes e a retirada constante dos produtos de degradação. Há riscos na utilização, devido à nocividade dos gases empregados. Na cavidade devem ser utilizados materiais resistentes à corrosão, ou revestidos de Teflon, feitos de Ni, latão ou cerâmica (van Hecke & Karukstis, 1998). É importante mencionar, que a radiação laser com comprimento de onda menor do que 200 nm é absorvida pelo ar, o que requer o emprego de uma atmosfera de N₂ no seu sistema ótico.

Um laser pulsado, como o Nd:YAG, pode operar em um destes modos seguintes: no modo *free-running* (Q-fixado, normal ou modo N), ou no modo *Q-switched* (Q-comutado ou modo Q). A maioria das publicações recentes envolve análise por LA-ICPMS com laser Nd:YAG a 266 nm, ou com um laser tipo *excimer*; sendo a operação, em geral, de ambos no modo Q-comutado e mais raramente, no modo Q-fixado. O modo Q-comutado é indicado no caso da amostra ser transparente ou quase transparente ao raio laser utilizado, pois neste caso, a densidade energética é suficiente para promover a ionização do Ar (gás carreador) no momento que este passa através da região de impacto laser-amostra (Dulski, 1999). A princípio, nesse modo de operação não há tanta necessidade de assemelhamento de matriz entre a amostra e os padrões de calibração. É formado um pulso gigante com duração da ordem de nanossegundos, o qual resulta em ablação de uma massa maior da amostra com conseqüente melhoria nos LDs. Entretanto, a repetitividade é baixa em comparação com o modo Q-fixado. No modo Q-fixado, os pulsos são de maior duração, da ordem de microsegundos (μ s), sendo formada uma cratera uniforme com diâmetro reprodutível e profundidade da cratera proporcional ao número de pulsos disparados (Montaser, 1998).

Os dois pré-requisitos principais na ablação a laser são: a conversão de uma pequena massa da amostra sólida do alvo em constituintes na fase do vapor (com a composição idêntica a da fase sólida), e o transporte eficiente do aerossol formado até o ICP. Nesse processo de introdução de amostra no ICP, uma preocupação primordial consiste em se evitar o fracionamento (ou fracionamento elementar), ou seja, a geração não-estequiométrica de vapor (Russo et al., 2002b). Há evidências importantes indicando que o fracionamento depende de propriedades do laser utilizado, como por exemplo, da energia, da duração do pulso e do diâmetro do feixe, dentre outras. Os sistemas de ablação a laser comerciais, empregados na atualidade, produzem pulsos com duração da ordem de nanosegundos. Pode-se citar o laser Nd:YAG com duração de 6 ns e o laser tipo *excimer* de 30 ns (Russo et al., 2002b).

Na ablação com pulso laser de nanosegundos, há tempo suficiente para que a energia dos fótons seja dissipada na forma de calor, através do retículo estrutural da amostra, durante o disparo. Por outro lado, na ablação com laser de femtosegundos (fs, ou 10^{-15} s) é obtida uma cratera bem definida, com um mínimo de aquecimento da região circunvizinha, sendo a maior parte da energia dos fótons laser transformada em energia cinética das partículas vaporizadas (Russo et al., 2002b).

Esses sistemas de ablação a laser com pulsos ultra-curtos, apresentando irradiâncias da ordem de 100 TW cm^{-2} , são investigados, atualmente, com o intuito de se reduzir, ou mesmo eliminar, o fracionamento. A densidade numérica de elétrons, no plasma induzido pelo laser, é da ordem de 10^{22} cm^{-3} , o que produz íons individuais em um estado antiligante, provenientes da camada de amostra irradiada (Russo et al., 2002a). A amostra sofre, então, uma transição de um estado sólido ligante para um estado gasoso de alta pressão, que apresenta íons densamente empacotados, os quais poderão ser ejetados pela superfície da amostra devido a uma repulsão de Coulomb, por exemplo. Um laser de femtosegundos não produz um rebordo (ou borda, em inglês *rim*) de cratera, verificando-se este fenômeno em ablação com laser de nanosegundos. Isto ocorre por causa de efeitos térmicos associados à fusão e projeção (*melt-flushing*) de material no entorno da cratera. Entretanto, um laser de nanosegundos no UV produz um fracionamento menor do que um sistema laser idêntico que opera na região de IV (Russo et al., 2002a).

A resolução espacial depende do tipo de laser utilizado, sendo tipicamente de 5-60 μm para Nd:YAG a 266 nm, e apresentando valores maiores para o de 1.064 nm (Montaser, 1998). Um laser tipo *excimer* produz diâmetros de cratera menores do que 100 μm .

No período de 1981-1992 foram realizadas muitas investigações com laser de Nd:YAG de 1.064 nm, mas desde então, tem sido cada vez mais freqüente a utilização do Nd:YAG de 266 nm. As aplicações com laser tipo *excimer* tem apresentado crescimento rápido desde 1994. O desempenho de um laser Nd:YAG é dependente do calor gerado, sendo necessário o resfriamento da cavidade do laser. Apesar dessa característica, atualmente, esse laser a 266 nm tem sido o mais utilizado em análises por LA-ICPMS de rochas, minerais, vidros e polímeros. No caso da análise de materiais vítreos, como vidro borato, o laser no UV é mais adequado do que o de IV, pois não há necessidade de desfocalização ou de preparação prévia da superfície do alvo com o objetivo de aumentar a absorção do laser (Montaser, 1998). Foi investigada, a formação de borda em crateras e o inchamento (*swelling*) da superfície atingida pelo laser. As amostras escolhidas foram de fluoreto de vinilideno polimérico, sendo verificada uma redução no volume de borda e na sua altura por um fator de 20 ao se trocar um laser Nd:YAG de 1064 nm, por um de 266 nm (Hemmerlin & Mermet, 1996). O mascaramento do feixe laser também reduz a formação da borda, ou mesmo, a elimina. A adoção desses procedimentos redundam em melhoria da repetitividade. Alexander et al. (1998) verificaram, que a ablação com laser de UV apresenta repetitividade de 5-10 % (DPR), e fracionamento e efeito de matriz mínimos, enquanto para laser de IV ou no visível, estes parâmetros são muito piores. Eles descobriram que a maioria do material ablacionado com um laser de UV continha partículas com diâmetro de 0,1-1,0 μm , sendo este o ideal para transporte para o ICP e posterior decomposição e ionização completa.

A ablação de muitos materiais com laser de IV causa um processo catastrófico, com remoção de grandes fragmentos da amostra em um único tiro. Esse aerossol obtido é inadequado para a vaporização, atomização e ionização no ICP. Ocorre fracionamento e a repetitividade obtida é baixa. O laser Nd:YAG de cor verde (532 nm) não trouxe vantagens aos usuários da LA-ICPMS, além das obtidas com laser de IV (Alfassi, 2001). As investigações com laser de ArF (no

UV, a 193 nm) confirmaram que as suas características de ablação são superiores às do laser de IV.

Na análise de sinais transientes e estacionários produzidos por ablação a laser, a HR-MS de setor magnético apresenta resolução de massa bem maior do que instrumentos de quadrupolo e mantém baixos valores de sinal de fundo. Porém, há desvantagens, como a sensibilidade menor no modo de alta resolução e a dificuldade na eliminação da interferência mútua entre íons monoatômicos de mesma massa (Alfassi, 2001). Há espectrômetros de massas com ICP, de setor magnético e coletor múltiplo (MC-HR-ICPMS) com oito ou nove detectores analógicos de Faraday, os quais permitiram a determinação de razões isotópicas com ótima repetitividade. Esses últimos instrumentos tem sido acoplados com sucesso à ablação a laser. Os espectrômetros do tipo ICP-TOF-MS tem resolução de massa maior do que os baseados no quadrupolo, permitindo ainda a análise muito mais rápida de sinais transientes. Porém, a sua sensibilidade é atualmente ainda menor, o que tem dificultado, entre outras razões, o seu acoplamento à ablação a laser (Alfassi, 2001).

Chenery & Cook (1993) publicaram uma alternativa menos dispendiosa, do que o emprego de laser *excimer*. Eles utilizaram um laser Nd:YAG de 266 nm na micro-análise de terras raras em monazita. A formação de crateras com diâmetro menor do que 5 μm foi observada pelos autores em uma variedade de minerais. Em 2001, esse laser passou a ser de uso extensivo e se tornou, praticamente, um padrão industrial em análises por LA-ICPMS.

Jeffries et al. (1995), utilizando o mesmo laser, investigaram amostra de olivina, granada, flogopita, magnetita, apatita, calcita, quartzo e feldspato. A maioria dos minerais, e vários vidros, absorvem intensamente na região do UV (Burns, 1970). Minerais de cor pálida, e de ocorrência comum na natureza, como quartzo, calcita e feldspato, são transparentes à luz IV. No uso de um laser de UV, a resolução lateral depende da potência do laser e pode ser controlada pela focalização, enquanto com o laser no IV, esse parâmetro é fixo, e a resolução lateral depende do tipo de mineral ou rocha analisado e do método de preparação da amostra. O diâmetro da cratera obtida na ablação é proporcional à irradiância do laser utilizado. Na micro-análise localizada por LA-ICPMS (266 nm, Q-comutado) verificou-se, que os LDs de Li, Co, Cs, Ce, Lu e U, em vidro NIST SRM 610 (1 min de ablação, taxa de tiros de 5 Hz, varredura de m/z, 6-239),

apresentavam-se na faixa $1,0 - 10,0 \text{ ng g}^{-1}$, para uma resolução lateral de 10-20 μm . O aumento desse diâmetro para 20-40 μm produziu LDs menores do que $1,0 \text{ ng g}^{-1}$, ótimos para análise de amostras geológicas. A comparação entre os sistemas laser de IV e de UV, para uma mesma potência e um mesmo diâmetro de cratera, levou à obtenção de LDs 10 vezes menores. Valores ainda melhores podem ser alcançados aumentando-se o tempo de ablação, o que aumenta a massa de material ablacionado; ou diminuindo-se o número de isótopos analisados, o que resulta em um maior tempo de integração dos sinais para as massas escolhidas (Jeffries et al., 1995).

Günther & Heinrich (1999) investigaram os desempenhos na ablação com laser de Nd:YAG de 266 nm e de ArF (193 nm), respectivamente. Os sistemas óticos de ambos apresentam distribuição lateral do tipo “topo planar” (*flat-topped*), o que produz na amostra, crateras com formato de panela (*pan-shaped*). Os LDs, para ambos os sistemas, foram melhorados pela mistura de He ao Ar, o que reduziu os efeitos de memória. Houve diminuição da fração de partículas com diâmetro maior do que 1 μm , e que se depositavam na câmara de ablação. Calibração cruzada entre padrão externo de vidro NIST SRM 612 (matriz de silicato) e amostra de vidro borato de AGV-1 (material de referência geológico), indicou que os fracionamentos observados com laser Nd:YAG de 266 nm e com o *excimer* de 193 nm são equivalentes nas duas matrizes investigadas. Essa equivalência não pode ser generalizada, pois em determinações de razões U/Pb em zircão, com laser Nd:YAG de 266 nm, constatou-se a necessidade de assemelhamento de matriz. A comparação desses dois lasers foi feita ainda em amostras idênticas de vidro NIST SRM 612 através da determinação dos índices de fracionamento em função do tempo de ablação. Verificou-se que o fracionamento apresentava-se significativo com o laser de 266 nm, e praticamente, insignificante com o laser de 193 nm. A comparação entre as repetitividades dos dois sistemas laser indicou a superioridade do laser *excimer* de ArF. O desvio padrão relativo dos resultados apresentou valores altos para elementos de transição da primeira linha da tabela periódica; possivelmente, isto é resultante da heterogeneidade destes elementos na amostra. É importante destacar que a repetitividade com o laser Nd:YAG de 266 nm foi melhor para os analitos Ca, Ni, Y, Zr, Lu, Hf e Au e idêntica para Na, Al, Si, Rb e Ce (Günther & Heinrich, 1999).

Dos estudos mencionados até agora, se pode prever que resultados satisfatórios nas análises integrais de elementos traços por LA-ICPMS poderão ser obtidos com o laser Nd:YAG de 266 nm, desde que seja minimizado o fracionamento elementar, por exemplo, através do assemelhamento de matriz entre a amostra e os padrões sintéticos utilizados para calibração.

Esta abordagem foi utilizada por Bellotto (2000) e Bellotto & Miekeley (2002), e Pereira (2000) e Pereira et al. (2001), respectivamente. Os primeiros autores mostraram que os vidros SRM NIST (610, 612, 614, 616), devido a sua maior dureza, não são adequados para quantificação de elementos traços em conchas, pois resultam em curvas analíticas com menor sensibilidade por causa da menor massa ablacionada em relação às conchas. Pastilhas prensadas de calcita (material semelhante à matriz da concha) e dopadas com os elementos de interesse se mostraram como alternativa melhor para calibração. Observações semelhantes foram feitas por Pereira et al. (2001) na análise de obsidianas utilizando os mesmos vidros da NIST para calibração. Diferenças sistemáticas nas taxas de ablação entre as obsidianas (vidros vulcânicos com alto teor de Si e Al) e os SRMs impediram o uso desses padrões para análise quantitativa exata de obsidianas. O problema foi contornado com a confecção de padrões multielementares sintéticos com matriz muito semelhante às obsidianas.

2.3

Utilização de alvos preparados por fusão alcalina para determinação multielementar em rochas por LA-ICPMS

As aplicações da técnica de LA-ICPMS na análise de amostras geológicas são inúmeras, envolvendo dentre outras, as análises de minerais (ou de minérios), a micro-análise localizada (ou análise espacial) em rochas e a determinação de razões isotópicas. Estes temas não foram investigados neste trabalho, o qual teve por objetivo a análise integral em rochas.

A seguir, serão apresentados alguns trabalhos que empregaram a fusão alcalina e a LA-ICPMS, ou que podem estar diretamente relacionados a esta tese.

Eggins (2003) determinou 25 elementos traços em peridotitos, basaltos, granitos, rochas metamórficas e sedimentos. Foram empregados fusão com

boratos de Li e um laser *excimer* de ArF (193 nm). Este dispositivo é caro e com relação aos lantanídeos, apenas 9 foram quantificados.

Orihashi & Hirata (2003) quantificaram 39 elementos (principais e traços) em 20 rochas (GSJ, MR). Encontraram-se exatidões de até 20 % e os valores piores foram obtidos para as terras-raras mais pesadas (Gd-Lu) e o U não foi determinado.

Quinze rochas do tipo silicato (RM) foram analisadas por Yu et al. (2003) usando laser Nd:YAG (266 nm) após fusão com borato. Quantificou-se 22 elementos, os padrões são caros e verificou-se efeito de matriz devido à proporção mássica (rocha:fundente) de 1:3, relativamente alta.

Foram preparados alvos, usando um adesivo do tipo acrilato, a partir das rochas pulverizadas (Klemm & Bombach, 2001). O laser foi um Nd:YAG (1.064 nm) e notou-se falta de homogeneidade nas determinações de elementos traços, como resultado de variações nos tamanhos das partículas. Obteve-se altos LDs para algumas terras-raras. Günther et al. (2001) utilizaram um laser ArF (193 nm), calibração externa com padrões de vidros NIST 610 e 612 e padronização interna com Li. Não foi feito o assemelhamento de matriz adequado e o gás carreador consistiu em misturas He-Ar.

Foi investigada metodologia que combinou o uso de vidros borato e a calibração com soluções (Pickhardt et al., 2000). A mistura dos aerossóis das soluções e de ablação foi feita em série e 27 elementos foram determinados. Há o risco de ocorrer discrepâncias entre as eficiências de transporte de sólidos e líquidos, o que prejudica as exatidões.

Becker et al. (2000) investigaram a determinação de Th e U em basalto KL2-G e andesita StHs6/80-G, usando vidro basáltico BCR-2G como material de referência na calibração. Também foram realizadas determinações de Th e U, usando ablação a laser de alvos de borato de Li e vidros geológicos. A calibração foi feita pelo sistema de *dual gas flow*. Foram utilizados laser Nd:YAG (266 nm) e analisador ICP-QMS Elan 6000 (Perkin Elmer) e DF-ICP-MS ELEMENT (Finnigan MAT).

Pelo emprego de um forno mufla (dispositivo antiquado), fusão com boratos e laser Nd:YAG (266 nm) foram quantificados 30 elementos (Becker & Dietze, 1999). O composto Fe_2O_3 foi adicionado aos alvos para aumentar a

absorção do laser de UV (Lichte, 1995) e os LDs eram altos. Utilizou-se analisador ELAN 5000, Sciex e a quantificação dos analitos foi realizada com os materiais de referência BCR-2G e BM. Os coeficientes de sensibilidade relativos (*relative sensitivity coefficients*, RSCs), determinados experimentalmente para ambos SRMs, apresentaram-se entre 0,2 e 3 para a maioria dos elementos. O RSC é a razão entre a concentração determinada e a concentração certificada, para um elemento químico em determinada matriz. O desvio padrão relativo de concentração ($n = 3$) ficou entre 5 % e 20 %. Os alvos homogêneos de vidro de basalto (BCR-2G) foram confeccionados por D. Dingwell (Universidade de Bayreuth, Alemanha) usando técnica de fusão especial de pastilhas de rochas com massa de 50-100 g. Alvos homogêneos foram preparados a partir do material de referência padrão BM (basalto Mellenbach) por fusão de rocha pulverizada (100 mg) com borato de Li e Fe_2O_3 . O Sr foi escolhido como padrão interno nas determinações de RSCs nos materiais de referência investigados. É importante mencionar que os RSCs para os lantanídeos apresentaram-se maiores nos alvos de vidro basalto fundido (BCR-2G), do que nos alvos obtidos por fusão com borato de Li (BM).

O uso de mistura 14 % N_2 e 86 % Ar, como gás carreador, aumentou em 7 vezes a sensibilidade para a maioria dos analitos (Lichte, 1995). O laser era um Nd:YAG (1.064 nm) operando no modo Q-fixado (*free-running*) e também empregou-se padrões de vidro borato.

Durrant (1994) determinou Ce e Th em um gel-padrão BGS (o PC1) com um laser de rubi (694 nm). Concluiu que o aumento de intensidades ocorria tanto com gás de plasma (1 % N_2 , 99 % Ar), quanto com gás carreador (12 % N_2 , 88 % Ar).

Com um laser Nd:YAG (1.064 nm) operando no modo Q-fixado foram analisadas pastilhas de rochas pulverizadas (Williams & Jarvis, 1993). A calibração era “de ponto único” com o padrão diabásio USGS W-2.

Perkins et al. (1993) utilizaram padronização interna com In em LA-ICPMS. O laser era de infravermelho (Nd:YAG) e a preparação de padrões borato demorada (80 min) e ineficiente (com queimador Meker). Conseguiu-se determinar 31 elementos em três basaltos.

2.4

Interferências em LA-ICPMS

Precisão, sensibilidade e seletividade são as três propriedades analíticas básicas. Para haver exatidão apropriada nos resultados, a condição necessária é que as propriedades básicas sejam adequadas. Essas constituem o segundo nível na hierarquia de significância e influem na grandeza das propriedades analíticas fundamentais. Uma delas é a representatividade, a qual está relacionada com a amostragem apropriada. O processo analítico é caracterizado pelas propriedades analíticas básicas e pelas propriedades acessórias. Essas últimas são a expeditividade (*expeditiousness*), a relação custo-eficácia (*cost-effectiveness*), a segurança pessoal e a facilidade operacional.

A seletividade é definida como a habilidade em se produzir resultados, exclusivamente dependentes do analito, no processo de identificação, ou de quantificação deste em uma amostra. A ausência, ou a diminuição, da seletividade é causada por interferências. Estas são perturbações que prejudicam uma, ou mais de uma, etapa do processo analítico. A seletividade influi diretamente sobre a exatidão. As interferências produzem erros sistemáticos que aumentam, ou diminuem, o resultado obtido, com relação ao valor tido como verdadeiro (Valcárcel, 2000). A Figura 2.4 apresenta os diversos tipos de interferências. Os critérios de classificação, mutuamente não excludentes, são: a origem, o sinal, o efeito (da interferência sobre a curva analítica) e o mecanismo (de atuação da perturbação).

As interferências aditivas são causadas por espécies, ou efeitos, que independem da concentração do analito. Como consequência, a curva analítica é deslocada paralelamente, para cima (no sentido do aumento de sinal), ou para baixo (no sentido do sinal menor). As interferências proporcionais são causadas por perturbações dependentes da concentração do analito. Isto resulta no aumento, ou na diminuição, da sensibilidade da curva analítica e, portanto, na modificação da declividade da reta de calibração. As interferências múltiplas produzem erros, tanto aditivos quanto proporcionais.

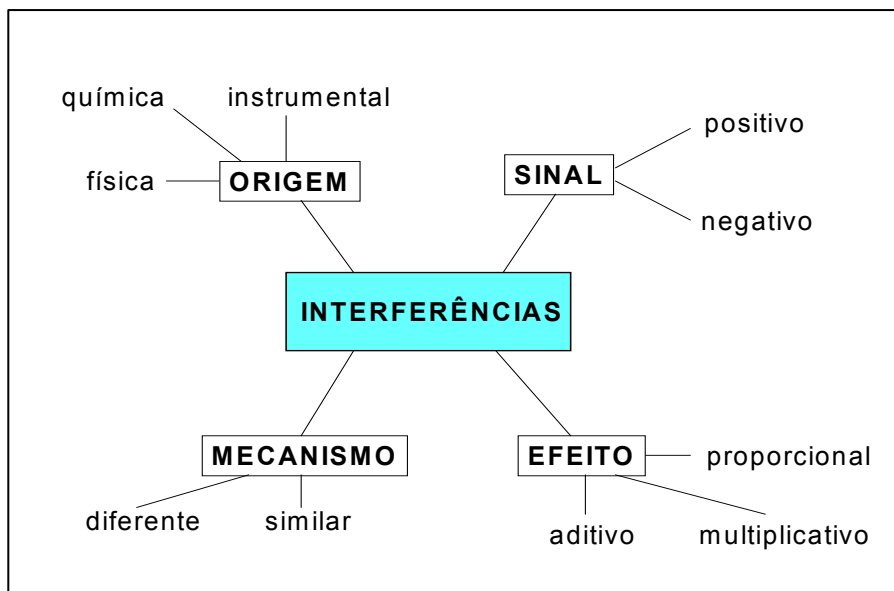


Figura 2.4 - Classificação das interferências segundo Valcárcel (2000)

Determinações multielementares, como as realizadas por LA-ICPMS, introduzem novas conotações no conceito de seletividade, pois podem ocorrer interferências mútuas entre os analitos. A seletividade de uma metodologia analítica pode ser quantificada em termos de dois diferentes parâmetros. A razão máxima de tolerância (TR) de um interferente é a razão entre as concentrações do interferente (C_{int}) e do analito (C_{anal}) a partir da qual, com o aumento da concentração do interferente, passará a ocorrer erro sistemático positivo, ou negativo (mantendo-se C_{anal} constante):

$$TR = C_{\text{int}} / C_{\text{anal}}$$

No caso da perturbação ocorrer via um mecanismo similar, ao que produz o sinal analítico, a seletividade da metodologia pode ser expressa por uma razão (SR) de sensibilidades (S).

$$SR = S_{\text{anal}} / S_{\text{int}}$$

Sendo calculadas essas duas relações específicas, a seletividade será expressa como uma combinação dos valores de TR e SR. A comparação das seletividades de duas metodologias (1 e 2), com relação a cada um dos potenciais interferentes, pode ser expressa pelo fator de seletividade (SF), o quociente entre as razões máximas de tolerância (TR):

$$SF = TR_1 / TR_2$$

A seletividade em determinações multielementares é expressa, em termos gerais, pelo parâmetro de seletividade de Kaiser (K), Valcárcel (2000). Na técnica de ICP-MS, para se obter resultados quantitativos com a melhor exatidão possível,

deve-se eliminar, ou pelo menos minimizar, as potenciais interferências que atuam na medição das correntes iônicas, ou seja, sobre a medição dos sinais. Isto se torna particularmente difícil na análise multielementar, já que a faixa de razões massa/carga (m/z) é bem ampla, podendo ir do Li ($m/z = 7$) até o U ($m/z = 238$). Além disso, se dentre os analitos encontram-se, por exemplo, elementos em nível de ultra-traço junto com elementos principais; a possibilidade de interferência interelementar aumenta consideravelmente. Em, praticamente, qualquer técnica espectrométrica podem ser identificadas duas categorias básicas de interferências: as espectroscópicas e as não-espectroscópicas. No caso extremo de efeitos de interferência marcantes, pode ser feita a separação entre o analito e a matriz, antes de se efetuar a análise.

Na técnica de ICP-MS, os efeitos espectroscópicos (ou espectrométricos) são devidos a interferências que atuam sobre a medição de correntes iônicas, de isótopos específicos em um espectro de massas. Há quatro tipos básicos de interferências espectroscópicas, que podem perturbar a medição dessas correntes na ICP-MS: a sobreposição espectral isobárica, a sobreposição de íon-molecular poliatômico, a presença de espécies de carga múltipla (geralmente dupla) e a contribuição do sinal de fundo (Taylor, 2001).

Análises quantitativas podem ser feitas com espectrômetros de massas do tipo quadrupolo e com resolução unitária de massa atômica, desde que sejam evitadas as interferências isobáricas: íons com mesmo valor de m/z . Esta ocorrência é mais comum entre os íons pares, sendo mais rara, entre os íons ímpares. Abaixo de $m/z = 36$ não são observadas interferências deste tipo. Os espectrômetros de massas de alta resolução (HR-ICPMS) podem ser utilizados para a discriminação entre valores nominais de m/z considerados iguais. Em análises de ICP-MS do tipo quadrupolo, o isótopo mais abundante do analito é, geralmente, o escolhido com o objetivo de se conseguir análise com maior sensibilidade e com os melhores limites de detecção. Entretanto, deve-se atentar para os possíveis interferentes isobáricos presentes na matriz da amostra ou no gás suporte do ICP. Por exemplo, na determinação de $^{64}\text{Zn}^+$ (o isótopo de Zn mais abundante) em nível ultra-traço e em matriz com muito Ni, o $^{64}\text{Ni}^+$ (abundância 0,92 %) causará interferência isobárica. Haverá interferência de $^{40}\text{Ar}^+$ (abundância 99,6 %), em ICPs à pressão atmosférica, em determinações de $^{40}\text{K}^+$ e $^{40}\text{Ca}^+$, mesmo com o emprego da HR-ICPMS. Impurezas presentes no Ar podem causar

interferências em medições de razão isotópica, como a de $^{86}\text{Kr}^+$ sobre ($^{86}\text{Sr}^+ / ^{87}\text{Sr}^+$). As interferências isobáricas podem ser corrigidas por procedimentos matemáticos simples, como pelo emprego da seguinte equação:

$$I_{\text{net}} = I_{\text{total}} - [I_{\text{unint}} \cdot (A_{\text{int}} / A_{\text{unint}})]$$

onde,

I_{net} = intensidade da corrente iônica líquida,

I_{total} = intensidade da corrente iônica total, medida no valor de m/z ,

I_{unint} = intensidade da corrente iônica de outro isótopo do interferente, com valor diferente de m/z ,

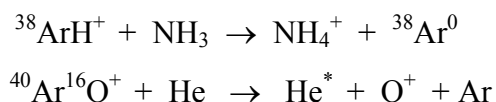
A_{int} = abundância do isótopo interferente,

A_{unint} = abundância do outro isótopo do interferente.

A sobreposição de íon-molecular é mais comum do que a sobreposição isobárica. Em ICP de Ar, o dímero $^{40}\text{Ar}_2^+$ interfere na determinação de $^{80}\text{Se}^+$; e $^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$ interfere sobre $^{76}\text{Se}^+$ e $^{76}\text{Ge}^+$. Em análises de vidro borato por LA-ICPMS, como as realizadas neste trabalho, há ainda a possibilidade de formação de argetos e óxidos, como $^{40}\text{Ar}^{11}\text{B}^+$ e $^{40}\text{Ar}^6\text{Li}^+$ interferindo com os analitos $^{51}\text{V}^+$ e ^{46}Ti , respectivamente, e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ sobre $^{56}\text{Fe}^+$, exemplificando a interferência de óxidos. Na ICP-MS com nebulização convencional de soluções aquosas, há presença de interferência de óxidos formados a partir do O da água. Na LA-ICPMS de vidro borato, este O provém da própria matriz do alvo. Uma interferência causada por óxidos pode ser positiva ou negativa. Um exemplo de positiva é a de $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ sobre $^{56}\text{Fe}^+$; e negativa, quando se forma um óxido com o analito, por exemplo, $^{51}\text{V}^{16}\text{O}^+$, o que diminui o sinal de $^{51}\text{V}^+$. Geralmente, o efeito deste último tipo de interferência é minimizado com o assemelhamento de matriz. Entretanto, se torna relevante quando, por exemplo, as proporções de massa rocha:fundente são diferentes, entre os padrões e a amostra. Na ablação a laser convencional, que produz um aerossol seco, as espécies do tipo ArH^+ e ArOH^+ devem se formar no ICP em quantidades mínimas. Deve-se investigar a interferência isobárica de ^{138}La ou ^{138}Ce sobre ^{138}Ba , além de íons de carga dupla, óxidos e argetos, resultantes da matriz de borato de Li, como $^{40}\text{Ar}^{11}\text{B}^+$ sobre $^{51}\text{V}^+$ e $^{36}\text{Ar}^7\text{B}^+$ sobre $^{43}\text{Ca}^+$ (Eggins, 2003). Em ICP-MS com nebulização de solução

podem ser utilizadas câmeras de *spray* refrigeradas, para diminuir a quantidade de água ou solvente orgânico que é introduzida no ICP, diminuindo-se assim interferências de óxidos, carbetos e hidretos. Este procedimento não é necessário nas análises por LA-ICPMS convencional. Com relação à determinação de lantanídeos, qualquer elemento deste grupo de m/z maior, ou igual a 155, pode sofrer interferências de óxidos. Portanto, isótopos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd, entre m/z 139 e m/z 154 estão fora desta faixa. Entretanto, $^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$ interfere em $^{155}\text{Gd}^+$, por exemplo. Raut et al. (2003) empregaram métodos matemáticos, nas determinações de lantanídeos por ICP-MS em rochas; deste modo, foram corrigidas as sobreposições espectroscópicas causadas por espécies como M^+ , MO^+ , ou MOH^+ , provenientes de Ba e lantanídeos. Interferências poliatômicas devido à dissolução da amostra com ácidos, como HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , HF e HClO_4 , não ocorrem na análise por LA-ICPMS de vidros borato.

Um dispositivo que, potencialmente, pode remover ou minimizar a prevalência de íons moleculares em espectro de massas é a célula de reação (DRC) ou de colisão (CC). Ela é posicionada entre as lentes iônicas e o analisador de massas do espectrômetro, na região interna de um conjunto de quadropolos ou de hexapolos, os quais funcionam como um elemento de transmissão. O gás contido na célula reage seletivamente com os íons poliatômicos interferentes presentes no feixe iônico, sem causar redução apreciável nas sensibilidades dos analitos. Essa diminuição de interferência pode ser mesmo, de até um fator de 10^6 . Há células, contendo NH_3 e/ou He, que podem eliminar as interferências sobre m/z 39 (como $^{39}\text{K}^+$) e sobre m/z 56:



Outras informações sobre esta técnica mais recente para remoção de interferências em MS (DRC-ICPMS ou CC-ICPMS) podem ser encontradas em Tanner & Baranov (1999). Bachmann et al. (2005) realizaram análises empregando ablação com laser *excimer* (193 nm) combinado a um DRC-ICPMS. Foram determinados 29 elementos em vários minerais e usando padronização externa com vidros NIST 610 e 612. Os padrões internos foram Ca e Si, sendo a exatidão obtida de até $\pm 10\%$.

Elementos químicos com potencial de ionização suficientemente baixo podem formar cátions de carga dupla, como, por exemplo, os metais alcalinos, alguns lantanídeos e alguns metais de transição. A formação de íons de carga dupla a partir do analito causa interferência negativa na sua determinação e diminuição na sensibilidade do íon monovalente. Nesse processo, pode ocorrer, em concomitância, interferência positiva na determinação de um outro analito, em um tipo de interferência isobárica. Evidentemente, no caso de íons de carga dupla, provenientes de íons monovalentes com valor de m/z ímpar, não será observada essa interferência.

Além da presença de íons divalentes, uma outra interferência espectroscópica é a contribuição do sinal de fundo instrumental. Nos espectrômetros de massas modernos, equipados com detectores multiplicadores de elétrons eficientes e com circuitos eletrônicos estáveis, esta interferência sobre a intensidade do sinal do analito equivale a ≤ 10 cps (contagens por segundo). Há basicamente três causas para esta perturbação: íons externos, que chegam ao cátodo do multiplicador de elétrons, fótons da radiação espalhados dentro do espectrômetro de massas, e o ruído eletrônico caótico gerado no detector (este último, em geral, dependente da temperatura). Quanto menor for a contribuição do sinal de fundo, melhor será a razão sinal-fundo (S/BG), e portanto, melhor a sensibilidade da determinação. Num instrumento moderno de ICP-MS, um analito monoisotópico em concentração de 1 mg kg^{-1} produz intensidade de sinal na faixa de 10^7 até 10^8 cps, sem necessidade de correção para o sinal de fundo instrumental. Obviamente, o fundo produzido pelas impurezas dos reagentes e dos gases empregados (Ar, He, N_2 , O_2 , etc.), e pelo próprio plasma (na região de 6 a 82 unidades da massa atômica), é muitíssimo maior que o fundo (ruído) instrumental e precisa ser corrigido com “brancos” representativos.

Interferências não-espectroscópicas de efeito químico ou físico podem prejudicar a exatidão de uma análise, resultando no aumento ou na supressão das correntes iônicas medidas. São efeitos complexos e de várias causas que podem interferir, também, na precisão e na estabilidade dos sinais. A grandeza destas interferências pode ser dependente do equipamento utilizado.

A alta concentração de um constituinte da matriz pode causar interferências não-espectrais (“efeito de matriz”), aumentando ou suprimindo a corrente iônica do analito. A causa destes fenômenos é complexa, mas supõe-se,

que estes resultam de uma combinação de propriedades de ionização no plasma e de efeitos espaciais de carga próximos às lentes iônicas, os quais influenciam a taxa de transmissão do analito para o quadrupolo. Um clássico exemplo deste tipo de interferência é a redução drástica dos sinais de elementos traços na análise de água do mar por ICP-MS. A aspiração de soluções com alta concentração total de sólidos dissolvidos (TDS) causa deposição de material no orifício do cone de amostragem. Esta ocorrência provoca a diminuição dos sinais analíticos. Por outro lado, sob algumas condições experimentais ocorre o aumento do sinal relativo ($I_{\text{anal}} / I_{\text{int}}$) por efeito de matriz. Interferências não espectrais podem ser minimizadas por ajuste dos parâmetros instrumentais: voltagem das lentes iônicas, posição da tocha com relação ao orifício do cone amostrador, potência de radiofrequência do ICP e a vazão do gás carreador (Yu et al., 2003). Na LA-ICPMS de vidros borato foi observada a ocorrência de efeito de matriz, como por exemplo, nas determinações de $^{66}\text{Zn}^+$ e $^{121}\text{Sb}^+$ em basaltos e obsidianas, as quais serão discutidas posteriormente.

Um tipo de interferência não espectroscópica, que ocorre em análises por LA-ICPMS, é o já mencionado fracionamento elementar (Russo et al., 2002c). Este fenômeno acarreta uma diferença entre a composição esperada do alvo e a obtida experimentalmente, podendo acontecer durante a ablação, no transporte do aerossol até o ICP, ou dentro do próprio ICP. O fracionamento é classificado dentro de quatro categorias:

- o fracionamento intrínseco,
- dependente da geometria da cratera,
- ocorrendo durante o transporte do aerossol,
- ocorrendo no ICP, sendo acompanhado, ou não, de efeito de matriz .

O fracionamento intrínseco é dependente do elemento e foi correlacionado com propriedades como: temperaturas de fusão e de ebulição, pressão de vapor, raios atômico e iônico, carga e especiação. Observou-se que a magnitude do efeito intrínseco segue a classificação geoquímica de Goldschmidt (Wedepohl, 1995), sendo os analitos agrupados em: litófilos, calcófilos, siderófilos e atmófilos. Longerich et al. (1996) recomendaram, por isso, a escolha de um padrão interno para cada grupo. O fracionamento intrínseco, também depende das propriedades do sistema de ablação a laser utilizado: irradiância, duração do pulso,

comprimento de onda, etc. Um laser com duração da ordem de picosegundo (10^{-12} s), e com comprimento de onda abaixo de 266 nm, apresenta resultados com melhor exatidão. Provavelmente, neste caso, a perda de energia do laser por dissipação térmica é menor (Russo et al., 2002c).

A profundidade e o diâmetro da cratera influenciam, também, o fracionamento elementar. Eggins et al (2003) investigaram a ablação de amostra de vidro e verificaram que, com a continuação de disparos do laser, em um ponto único, a forma da cratera se alterou de “fundo plano” para cônica. Com o aprofundamento da cratera, durante esta ablação, a predominância dos elementos no aerossol obtido passou dos elementos voláteis para os refratários. Próximo à superfície, o mecanismo de ablação seria, essencialmente, foto-térmico, enquanto, haveria prevalência do mecanismo de plasma a profundidades maiores. Segundo Russo et al. (2002c), o efeito desse tipo de fracionamento é maior com irradiância $\leq 0,3 \text{ GW cm}^{-2}$.

O fracionamento elementar, que ocorre durante o transporte do aerossol, envolve a condensação seletiva de vapor nas paredes internas do tubo, e a nucleação seletiva em partículas de diferentes tamanhos. As partículas com diâmetro $> 5 \text{ }\mu\text{m}$ podem sedimentar por ação gravitacional. A distribuição de tamanho das partículas é dependente da irradiância do laser (Russo et al., 2002c). Koch et al. (2002) determinaram razões elementares em partículas de aerossol produzidas por ablação a laser ($\lambda = 266 \text{ nm}$; duração do pulso = 5 ns) a partir de latão e aço, utilizando atmosfera de Ar ou He. As partículas, nos diferentes segmentos do tubo que conduz ao ICP, foram analisadas por ICP-MS e comparadas com a análise mássica do alvo. Bleiner & Günther (2001) estudaram as condições de transporte do aerossol na ablação a laser. Foi investigado o vidro NIST 610 e empregou-se um laser de ArF (193 nm). Os resultados experimentais, em concordância com a modelagem matemática, indicam que o volume da câmara de ablação é o parâmetro mais significativo na dispersão do aerossol. O diâmetro do tubo de transporte e a vazão do gás carreador são outros fatores relevantes. O controle adequado destes parâmetros pode, a princípio, evitar efeitos indesejáveis de transporte.

O fracionamento elementar, que ocorre no ICP, depende da distribuição de tamanho das partículas introduzidas. O efeito pode ser resultante de ionização incompleta e envolver interação entre cátions divalentes, provenientes da matriz, e

espécies de Ar. Neste caso descobriu-se, por exemplo, efeito de matriz na determinação de Zn por LA-ICP OES, em matrizes de CaF_2 e MgO (Russo et al., 2002c). Devido às características do aerossol formado na ablação, as duas primeiras categorias de fracionamento elementar (intrínseco e de cratera) influem nas duas últimas (de transporte e do ICP).