

---

**DETERMINAÇÃO POR ICP-MS APÓS DECOMPOSIÇÃO POR  
COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS**

---

*Autor:* Filipe B. de Lima

Março de 2015

## ICP-MS

A técnica ICP-MS mede a quantidade total de um elemento de interesse, apresentando grandes vantagens: é multielementar e de alta sensibilidade, além de ser muito pouco afetada pelos efeitos de matriz e interferência por ionização. A formação de óxidos, por exemplo, é evitada. A maioria das análises são líquidas.

No mecanismo desta técnica, são 4 estágios: introdução da amostra, formação do plasma, momento interfacial e determinação por espectro de massa.

### Introdução da Amostra

O argônio é o fluido de transporte da amostra. Por efeito Bernoulli, a amostra é deslocada (capilaridade) e nebulizada. Como se pode ver na figura 1, inicialmente as trajetórias do Ar e da amostra são perpendiculares entre si. Como temos partes condensadas nas paredes, a drenagem se faz necessária.

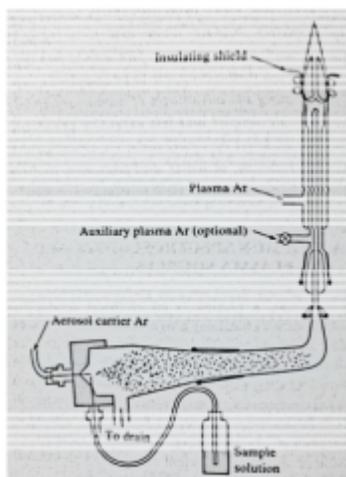


Figura 1. Esquema de introdução da amostra e chama. Referência 6.

### Chama

A figura 2 é o zoom da figura 1, na zona onde ocorre a formação de plasma. Referência 6.

O campo magnético da bobina de cobre age, segundo radiofrequência. A corrente elétrica surge por indução, formando íons de argônio e elétrons, percorrendo uma trajetória anular. Devido a colisões destes com átomos de argônio, há certa resistência a este caminho, levando à formação de energia térmica, ou

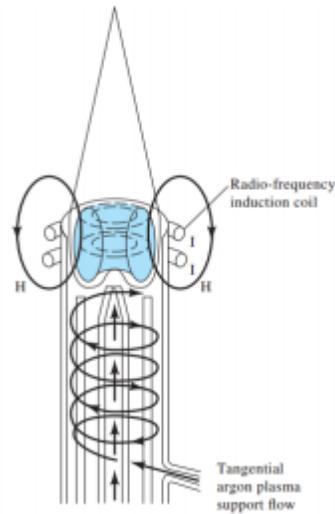


Figura 2. Esquema do *torch*. Referência 6.

seja, aumento de temperatura. No equilíbrio, chega-se a uma alta temperatura (por isso o cilindro de quartzo para isolamento). A amostra nebulizada se mistura ao plasma, absorvendo energia deste, o que leva à perda de elétrons do fluido.

## Interface

Nesta etapa, o plasma acessa o ponto de acoplamento ICP/MS. Como se

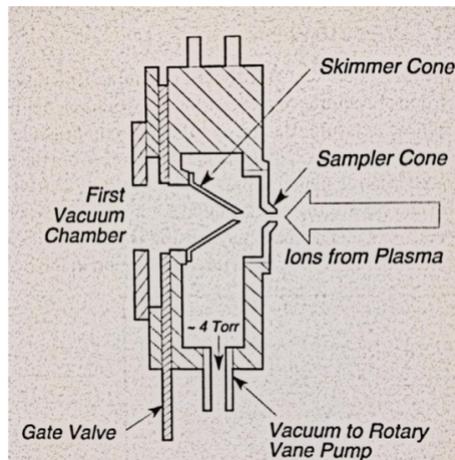


Figura 3. Esquema geral da interface. Referência 6.

pode ver na figura 3, temos o sampler cone e o skimmer cone. São discos

metálicos com um pequeno buraco (1 nm) no centro. O propósito de ambos é capturar a parte central do feixe de íons vindos do ICP torch. À medida que o gás passa pelos orifícios, ocorre diminuição de pressão. Assim, ao chegar no clamber, região de vácuo, o gás iônico entra no espectrômetro de massa a temperatura e pressão adequadas.

## Espectrômetro de Massa

Já tendo passado pelos dois cones, o feixe de íons segue para a região de quadrupolos (figura 4), com os cilindros submetidos à voltagem. Os quadrupolos são filtros de massa, permitindo que passem somente íons com certas razões massa/carga. O movimento de cargas é traduzido pelo transdutor para que o

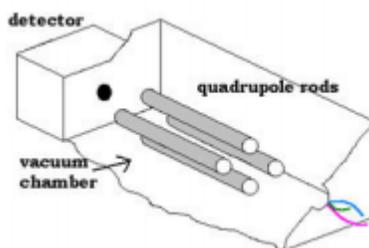


Figura 4. Espectrômetro de massa com quadrupolos. Referência 6.

sinal seja mostrado no computador.

## Preparo de Amostra

Quando as determinações são feitas em ICP-MS, deve-se sempre observar os limites de detecção e quantificação e os possíveis problemas de nebulização, além de possíveis interferências espectrais e de ionização.

Quando temos a amostra, normalmente é necessário transformar os analitos, presentes na matriz orgânica, em forma inorgânica simples. Em combustão iniciada por microondas, após a decomposição I e Br são absorvidos por uma solução absorvedora,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $50 \text{ mmolL}^{-1}$ ; para fins de recuperação máxima, ocorre também um refluxo. Com isso, é possível fazer a determinação dos elementos por ICP-MS. Vale ressaltar que há o tratamento preliminar de moagem, pois uma melhor distribuição no tamanho das partículas facilita processos como dissolução e decomposição.

## Cominuição

Em amostra sólidas, mesmo com massas pequenas, a exigência de uma distribuição homogênea para o tamanho das partículas pode ser um problema.

Produzir distribuições homogêneas menores que  $100 \mu g$  numa pequena escala de tempo (1 min) é muito difícil.

### Moinho Criogênico

Neste tipo de moagem, a amostra é congelada, aumentando assim o número de falhas na estrutura, tornando-se mais quebradiço. Como consequência, a cominuição exigirá menos energia.

### Procedimento MIC

A combustão pode ser feita por via úmida, que utilizam ácidos inorgânicos. Mas normalmente a combustão é uma ação direta do oxigênio como oxidante da matéria orgânica. Sistemas abertos ou fechados podem ser escolhidos para realizar a combustão.

A combustão iniciada por microondas une as vantagens da digestão por via úmida com aquecimento por microondas e da combustão em sistemas fechados. Com isso, temos várias coisas positivas combinadas: emprego de grandes massas de amostra, economia de tempo, emprego de materiais inertes, etc. A figura 5 é um desenho do frasco de quartzo.

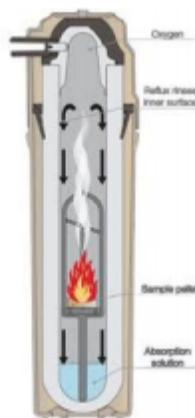


Figura 5. Frasco de quartzo para a combustão. Referência 6.

A estrutura permite altas pressões, o que é uma grande vantagem. A etapa de ignição é feita por radiação microondas. Após decomposição, os analitos são absorvidos pela solução absorvedora, com o refluxo apropriado de modo a recuperar ao máximo os analitos. Como se pode ver, dentro do frasco temos a base de suporte (também de quartzo) para a amostra, em papel de filtro umedecido com uma substância tal que promova a combustão.

A massa de amostra pode chegar a um limite de 500 mg e deve estar na forma de comprimidos. A substância utilizada para umedecer o papel de filtro é

geralmente  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Vale salientar que a base de suporte inicialmente é tomada para se colocar a amostra para, posteriormente, ser inserida no frasco contendo solução absorvedora. Em seguida, o sistema é pressurizado com oxigênio a 20 bar, durante 1 minuto. Para a massa de amostra já mencionada anteriormente, a pressão máxima atingida é de 60 bar.

## BIBLIOGRAFIA

1. Reusch, W. Mass Spectrometry. Disponível em: <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/MassSpec/masspec1.html>. Acesso em 09 jan. 2015.
2. Wolf, R.E. What is ICP-MS? ... and more importantly, what can it do?. Disponível em: <http://crystal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html>. Acesso em 08 jan. 2015.
3. ASL Análises Ambientais. Dúvidas. Disponível em <http://www.aslaa.com.br/duvidas.php>. Acesso em 09 jan. 2015.
4. Emanuel, C. et al. Decomposição de materias orgânicos por combustão. In: Emanuel, C. et al. *Método de Preparo de Amostras*: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba: [s.n.], 2008, p. 184-251.
5. Emanuel, C. et al. Decomposições assistidas por radiação microondas. In: Emanuel, C. et al. *Método de Preparo de Amostras*: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba: [s.n.], 2008, p. 276-325.
6. Skoog, D. et al. Mass Spectroscopy. In: Skoog, D. et al. *Fundamental of Analytical Chemistry*. Oxford: Cengage, 2014, p. 802-811.