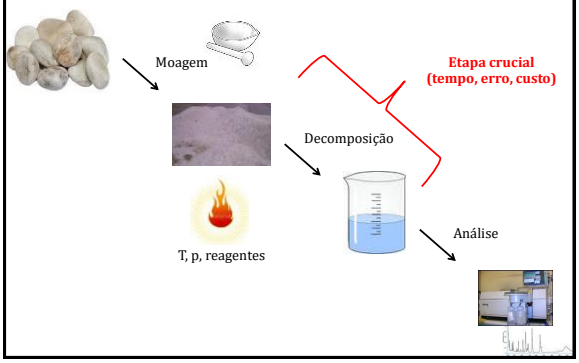
Instituto de Química
Universidade de São Paulo

ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS

Cassiana Seimi Nomura
csnomura@iq.usp.br

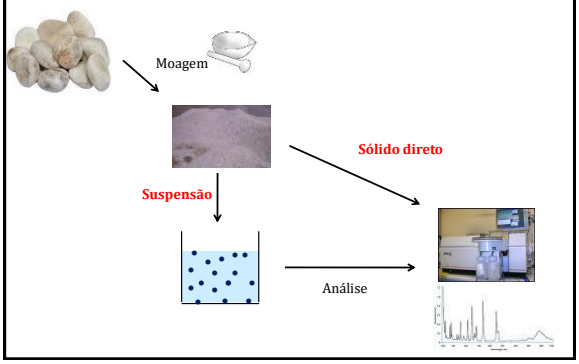
1

Análise de amostras sólidas



2

Análise direta de amostras sólidas

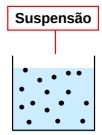


3

Análise de suspensões

✓ introdução de amostra similar àqueles utilizados para a introdução de solução

Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio Induzido (ICP OES)
Espectrometria de Massa Acoplada a Fonte de Plasma (ICP-MS)
Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)
Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ETAAS)



4

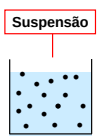
Análise de suspensões

Vantagens:

✓ Diminuição do tempo de preparo das amostras
✓ menor consumo de ácidos concentrados
✓ menor possibilidade de perdas de analitos por volatilização
✓ menor possibilidade de contaminação

Dificuldades:

✓ Estabilização e homogeneização da suspensão
✓ Tamanho de partícula é um fator importante
✓ elevado sinal de fundo na detecção
✓ Calibração?



5

Análise de suspensões

Estabilização e homogeneização da suspensão

É um fator crítico.
Afeta a representatividade na amostragem

Dependem de:
1. Tamanho de partícula
2. Densidade da amostra
3. Viscosidade da solução

Obtidas por:
1. Agitação mecânica
2. Uso de estabilizantes

6

Análise de suspensões

Estabilização e homogeneização da suspensão

Agitação Mecânica

1. Agitação magnética
2. Agitação por efeito vórtex
3. Borbulhamento de gás
4. Agitador ultrassônico (promove extração de analito)
5. Agitação manual

7

Análise de suspensões

Estabilização e homogeneização da suspensão

Agente estabilizante: agente espessante que aumenta a viscosidade da suspensão

Exemplos: Triton X-100, Viscalex, Glicerol, metanol, etanol, isopropanol

Capacidade de estabilização depende de:

1. Característica da amostra
2. Concentração do agente estabilizante
3. Tamanho da partícula

Dificuldades associadas:

- Aumento do sinal de fundo
- Aderência de material na parede do capilar

8

Análise de suspensões

Tamanho da partícula

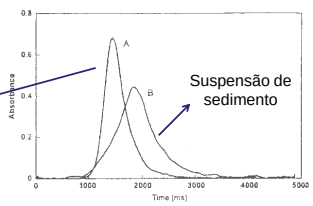
Influencia a:

1. Estabilidade das suspensões
2. Introdução de amostra (entupimento)
3. Eficiência de atomização

400 pg Pb

Solução aquosa

Suspensão de sedimento



9

Análise de suspensões

Calibração

1. necessidade de CRMs contendo diferentes concentrações dos analitos
2. calibração aquosa (quando há extração)

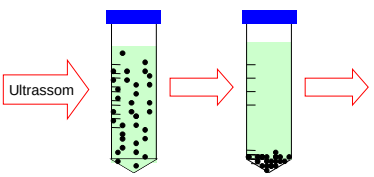
Decomposição parcial
Preparo da suspensão em meio ácido
+
Agitação e/ou Ultrassom

10

Extrações assistidas por ultrassom

SONOQUÍMICA

Nos procedimentos de amostragens de suspensões, é comum que uma fração significativa do analito seja extraída para a fase líquida.



Analisa o sobrenadante

Referência: Santos Jr DS et al, Extrações assistidas por ultra-som. In F. J. KRUG, VI WORKSHOP sobre Preparo de amostras, UFSM, Santa Maria, RS, abril 2006

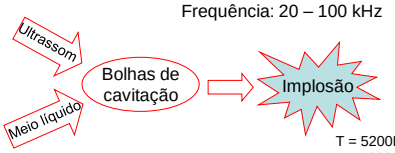
11

Extrações assistidas por ultrassom

FUNDAMENTO

Emprega energia externa que aumenta a ação química de um solvente sobre o soluto. Assim, a aplicação dessas ondas mecânicas, como as ultra-sônicas , que se propagam em meios materiais, deve favorecer a interação do solvente sobre uma amostra sólida pela renovação das moléculas do solvente na interface líquido/sólido

Frequência: 20 – 100 kHz



T = 5200K,meio gasoso
T = 1900 K, interface L/S
Taxa de resfriamento = 10^{10} K s^{-1}
P = 1000 atm

12

Extrações assistidas por ultrassom

Amostra	Analito (extração, %)	Processador/tempo	Solução extratora
Tecido animal marinho	As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Pb, Se, Zn (85-105%)	Banho (10 – 30 min)	HNO_3+HCl+H_2O_2
Sedimento	Cd (97%), Cu (60%), Pb (96%)	sonda (2 - 5 min)	HNO_3
Vegetais	Mg (98%), Mn (99%), Zn (102%)	sonda (3 min)	HNO_3
Cabelo	Cd (29%)	Banho (20 min)	HCl
Lama, cinzas, crustáceos	Cd (89-102%)	Banho (20 min)	HCl

13

Extrações assistidas por ultrassom

VANTAGENS:

☺ dispensa uso de surfactante → erros devido à sedimentação inexiste

☺ a massa representativa é proporcional à massa utilizada no preparo das suspensões

☺ erro volumétrico devido à falta de homogeneidade no tamanho das partículas é evitada

☺ introdução de amostra não é problemática

☺ baixo consumo de reagentes

☺ possibilidade em utilizar calibração aquosa

☺ baixo efeito de matriz

14

Extrações assistidas por ultrassom

DESVANTAGENS:

☹ tamanho de partícula é importante na eficiência da extração?

☹ não homogeneidade do sistema de banho ultrassônico

☹ Frequência analítica limitada ao tamanho do banho ultrassônico

15

Análise direta por suspensão

Espectrometria de emissão óptico com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)
&
Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)

↓

INTRODUÇÃO DE AMOSTRA

↓

Nebulização de suspensão

Tamanho de partícula é crítico

↓

↓ eficiência de transporte
↓Precisão
↓ eficiência na atomização
Calibração é crítica

Espectrometria absorção atômica com forno de grafite (GFAAS)

16

Amostragem de suspensões no ICP

Nota Técnica

Quim. Nova, Vol. 25, No. 6B, 1194-1196, 2002

ANÁLISE DE SUSPENSÕES DE ARGILAS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO COM CONFIGURAÇÃO AXIAL

Cintia S. Silva e Joaquim A. Nóbrega*
Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos – SP
Telma Blanco
Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, CP 147, 13560-970 São Carlos – SP

Recebido em 23/1/02; aceito em 17/4/02

CLAY SLURRIES ANALYSIS USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY WITH AXIAL VIEW CONFIGURATION. The goal of this study was to evaluate the feasibility of direct introduction of clay slurries in an inductively coupled plasma optical emission spectrometer with axial view configuration. Calibration was performed using a certified reference material with a mean particle size of 15 µm (IPT-42) and the analytical curve was applied for quantification of two others reference materials (IPT-28 and IPT-32) and four samples. It was demonstrated that the analytical curve thus obtained was not completely suitable for IPT-28 and samples due to different mineralogical phases determined by X-ray diffraction. After considering this effect, it was possible for most elements to obtain results in agreement with certified values or with values obtained by a conventional technique at a 95% confidence level. It was demonstrated that the ICP-OES with axial view configuration did not present any incompatibility with the direct introduction of a complex inorganic suspension.

17

Amostragem de suspensões no ICP

➡**Amostra: Cimento**

Elementos: Al, Ca, Fe, Mg, Si, Mn, P, S, Sr, Ti

Calibração: solução aquosa

ou diferentes massas de CRM

(50, 75, 100, 125 mg)

Tamanho médio de partículas < 20 µm

Pior resultado: Si e Ti (baixa eficiência na atomização)

C.S. Silva et al, Spectrochimica Acta 57B, 2002, 29

18

Métodos analíticos empregados em análise direta de sólidos

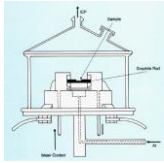
- ✓ Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (NAA)
- ✓Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Arco e Centelha (SS OES)
- ✓ Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (XRFS)
- ✓ Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS)
- ✓ Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma com Plasma de Argônio Induzido (ICP OES)
- ✓ Espectrometria de Massa Acoplada a Fonte de Plasma (ICP-MS)
- ✓ Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)?????
- ✓ Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ETAAS)

19

Análise direta de sólidos: ICP OES e ICP-MS

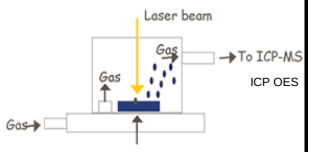
INTRODUÇÃO DE AMOSTRA

Atomizador eletrotérmico



m = 0,05 – 50 mg

Ablação a laser



m = 1 – 10 ng

20

Ablasão com laser em ICP

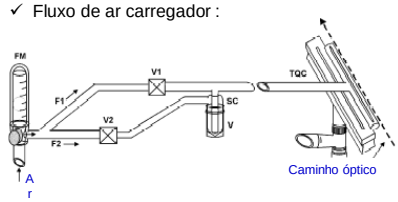
- **Características importantes:**
  - ✓ amostragem de pequenas áreas
  - ✓ permite estudar superfície
  - ✓ massas de amostra da ordem de 1 a 10 ng
- **A área e a quantidade de material vaporizado dependem:**
  - ✓ natureza da amostra
  - ✓ condições da superfície da amostra
  - ✓ propriedades e condições do laser
- **Aspectos críticos:**
  - ✓ eficiência de transporte
  - ✓ precisão
  - ✓ calibração do método

21

Análise direta de sólidos por FAAS

❖ **INTRODUÇÃO DE AMOSTRA:**

- ✓ Nebulização de Suspensões: ↓ eficiência no transporte
- ✓ Fluxo de ar carregador :



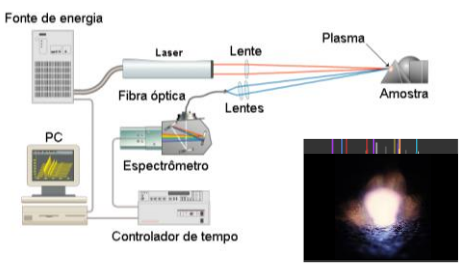
Tamanho de partícula e Calibração

❖ ↓ TEMPO DE RESIDÊNCIA: ↓ eficiência na atomização

E. M. M. Flores et al, Spectrochim. Acta, 56B (2001)1875

22

Análise direta de sólidos por LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)



Figuras adaptadas de http://www.appliedphotonics.co.uk, www.varianinc.com e www.laseranalysis.com/

23

Análise direta de sólidos por GF AAS

Amostragem de sólidos

Amostragem de soluções

24

Análise direta de sólidos

VANTAGENS

- ↓ Reagentes
- ↓ Contaminação
- ↓ Perda de Analito
- ↓ Quantidade de Amostra
- ↑ Detectabilidade
- ↓ Geração de resíduos
- ↑ Freqüência Analítica

ANÁLISE DIRETA

DIFICULDADES

- Calibração
- Introdução da Amostra
- Precisão
- Diluição da Amostra
- Interferências espectrais
- Eficiência de atomização/ionização
- Branco Analítico
- Adição de Analito

M.A. Belarra et al, *Trends in Anal. Chem.*, 21 (2002) 828

25

Branco analítico em análise direta de sólidos

Branco analítico

❖ Matriz similar, porém isento do analito
❖ Material ultra-puro
❖ Resposta instrumental referente à "massa zero"
↓
Plataforma vazia
↓
✓ ruído instrumental
✓ contaminação aleatória

Limite de Detecção (ng/g)

Elemento	SoS-ETAAS	ETAAS Slurry	ETAAS Solution	ICP-AES Slurry	ICP-MS	NAA
Co	25	-	7	2,1	600	0,4
Cr	3,5	10	-	-	1200	8
Cu	2,0	25	20	900	40	100
Fe	10	130	120	800	-	1000
K	0,8	5	-	-	-	30
Mg	0,25	7	20	30	700	-
Mn	1,5	15	4	300	40	200
Ni	12	70	-	-	80	50
Zn	0,5	10	40	-	800	20

26

Classificação das análises em função da quantidade de amostra

Classificação	Quantidade de Amostra (mg)
Macroanálise	> 100
Semimicroanálise	10 a 100
Microanálise	1 a 10
Submicroanálise	0,1 a 1
Ultramicroanálise	< 0,1

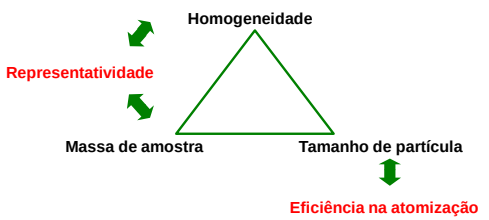
27

Solid sampling technique	Typical sample mass
Neutron Activation Analysis (INAA)	1 mg – 10 g
X-Ray Fluorescence (XRF)	1 – 100 mg
Particle-Induced X-Ray Emission (PIXE)	0.1 – 10 mg
Particle-Induced Nuclear Reaction Analysis (PIGE)	0.1 – 10 mg
Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)	0.1 – 10 mg
Spark Source Mass Spectrometry (SSMS)	0.1 – 10 mg
Solid Sampling	
Atomic Absorption Spectrometry (SS-ZAAS)	0.1 – 1 mg
Inductively Coupled Optical Emission Spectrometry (SS-ICPOES)	0.1 – 1 mg
Inductively Coupled Mass Spectrometry (SS-ICPMS)	0.1 – 1 mg
Glow Discharge Mass Spectrometry (GDMS)	1 – 100 µg
Laser Ablation	
Inductively Coupled Optical Emission Spectrometry	1 – 10 ng
Inductively Coupled Mass Spectrometry	1 – 10 ng
Micro-PIXE	down to 0.1 ng
Micro-Synchrotron Induced XRF	down to 0.1 ng
Electron Microprobe Analysis (EMPA)	down to 1 pg
Laser Microprobe Analysis (LAMMA)	down to 1 pg
Secondary Ion Mass Analysis (SIMS)	down to 1 pg
Transmission Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis (EPXMA)	down to 1 fg

Zeisler R, Fres. J. Anal. Chem. 360 (1998) 376

28

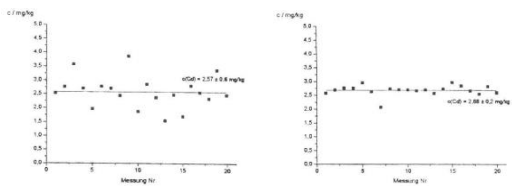
Análise direta de sólidos
Parâmetros importantes



29

Homogeneidade X Massa de amostra

Estudo da microhomogeneidade de Cd em ostra certificada



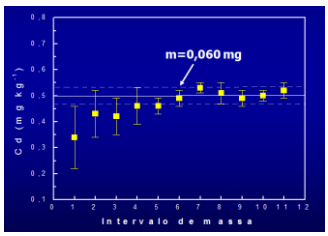
m = 0,04 mg m = 0,51 mg

T. N. Sonntag, M. Rossbach, Analyst, 122 (1997) 27

30

Representatividade X Massa de amostra

Determinação de Cd em fígado bovino certificado (SRM 1577b)



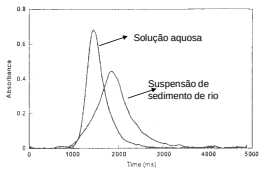
	massa (mg)
1	0,005 – 0,020
2	0,021 – 0,030
3	0,031 – 0,040
4	0,041 – 0,050
5	0,051 – 0,060
6	0,061 – 0,070
7	0,071 – 0,080
8	0,081 – 0,090
9	0,091 – 0,100
10	0,101 – 0,150

Nomura CS, Oliveira PV, Química Nova, 2006, 29/2, 234-239

31

Tamanho de partícula X Eficiência na atomização

Sinal de absorbância do Pb



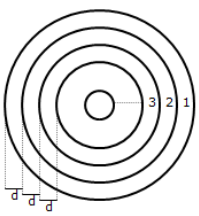
Diferença no sinal de absorbância
- ✓ Transferência de calor
- ✓ Velocidade de evaporação do analito
- ✓ Interação entre analito e matriz

32

Tamanho de partícula X Eficiência na atomização

Atomização de Cu em aço

Difusão do analito



K. Takada, K. Hirokawa, Fres. Z. Anal. Chem. 1982, 312, 109-113

33

Análise direta de sólidos - aplicações

1. Materiais de elevada pureza (detectabilidade)
2. Material de difícil decomposição (não requer decomposição da amostra)
3. Disponibilidade de pequena massa de amostra
4. Estudo de homogeneidade do material (possibilita análises de pequenas massas de amostra)
5. Necessidade de baixa/nenhuma manipulação da amostra
6. Situações em que freqüência analítica é requerida (dispensa etapa lenta de preparo de amostra)

34

Análise de Materiais de alta pureza

Determinação de Si em óxido de Nióbio, Zircônio e Titânio

Uso: Material Tecnológico

Pureza: 99,997 – 99,999 % → (Si < 1 μg/g)

Limite de detecção de algumas técnicas espectroscópicas

Amostra	LD (μg/g)				
	SS GFAAS	SIS GFAAS	ICP-OES	XRFS	SSMS
Nb_2O_5	0,020	-	-	-	-
TiO_2	0,070	7	-	15	10
ZrO_2	0,020	2	20 - 30	-	-

Tamanho de Partícula: 10 – 50 μm Massa: 3 – 15 mg

Mod. Quím.: 10 μg Pd + 10μg Mg Calibração: Sol. Aquosa

H. M. Dong, V. Krivan, *Spectrochim. Acta*, 56B (2001) 1645
M. D. Huang, V. Krivan, Fresenius *J. Anal. Chem.*, 368 (2000) 227

35

Análise de Materiais de alta pureza

Determinação de Si em óxido de Nióbio, Zircônio e Titânio

Interferência espectral

$$Nb_2O_5 + 7C \xrightarrow{1800^oC} 2NbC + 5CO$$

$$5NbC + Nb_2O_5 \xrightarrow{2000^oC} 7Nb + 5CO$$

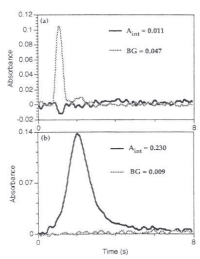
$$NbO_{(s,l)} \rightarrow NbO_{(g)}$$

$$2NbO_{(s,l)} \rightarrow NbO_{2(g)} + Nb_{(s)}$$

⇩

Uso de 10% de metano

Carbeto de Nióbio é mais estável (3500ºC)



a) Ausência de Metano
b) Atmosfera de Metano

H. M. Dong, V. Krivan, *Spectrochim. Acta*, 56B (2001) 1645
M. D. Huang, V. Krivan, Fresenius *J. Anal. Chem.*, 368 (2000) 227

36

Análise de Materiais de alta pureza

Determinação de Si em óxido de Nióbio, Zircônio e Titânio

Concentração de Si determinado em amostras de Nb_2O_5, TiO_2 e ZrO_2

Amostra	Concentração (μg/g)		
	SS GFAAS	SIS GFAAS	DC-AES
Nb_2O_5	1,1 ± 0,2	-	-
TiO_2	73 ± 8	76 ± 4	75 ± 5
ZrO_2	27 ± 2	25 ± 4	-

H. M. Dong, V. Krivan, *Spectrochim. Acta*, 56B (2001) 1645
M. D. Huang, V. Krivan, Fresenius *J. Anal. Chem.*, 368 (2000) 227

37

Análise de Materiais de difícil decomposição

Determinação de Fe em areia

✓ Aplicação: Indústria de vidro
✓ Fe: impureza

Procedimento convencional
- Moagem + Digestão
- Reagentes: HCl/HF/$HClO_4$
- Tempo gasto: 4 horas

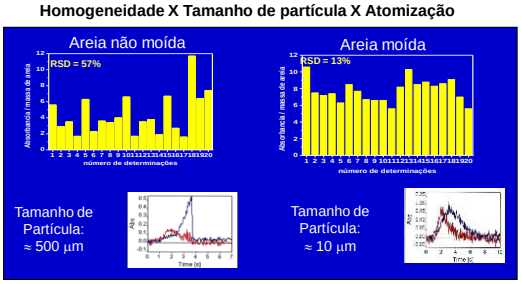
SS GFAAS
- Moagem
- Tempo gasto: 30 minutos

38

Análise de Materiais de difícil decomposição

Determinação de Fe em areia

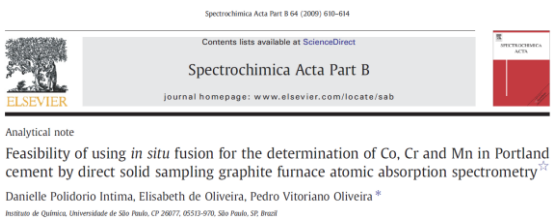
Homogeneidade X Tamanho de partícula X Atomização



39

Tendências da análise direta:

Tratamento de amostra in situ


Spectrochimica Acta Part B 64 (2009) 610–614

Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sab

Analytical note

Feasibility of using *in situ* fusion for the determination of Co, Cr and Mn in Portland cement by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry

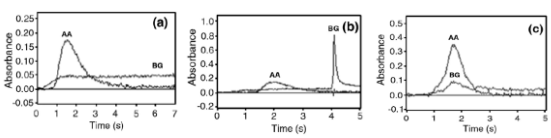
Danielle Polidorio Intima, Elisabeth de Oliveira, Pedro Vitoriano Oliveira *

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970, São Paulo, SP, Brazil

40

Tendências da análise direta:

Tratamento de amostra in situ



Solução aquosa | Cimento | Fundente

Intima DP, Spectrochim Acta Part B, 64 (2009) 610-614

41

Microanálise

O assassinato de Napoleão Bonaparte

Análise de cabelo por Análise por Ativação Neutrônica (NAA) revelou sucessiva exposição ao As quando foram analisadas diferentes seguimentos do fio de cabelo

D. Pozebon, Química Nova, 22/6 (1999) 838

42

Microanálise

C. S. Nomura P. V. Oliveira, Anal. Methods, 2/1 (2010) 49-53

43

Microanálise

1. IAEA (International Atomic Energy Agency)
2. Lavagem com HCl

m = 2 g

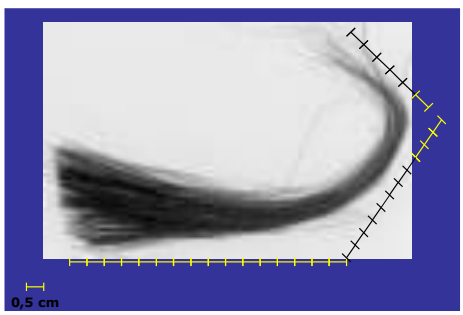
30 mL acetona 10 min agitação → 1 → Enxaguar 3X com H_2O → 1 → 30 mL acetona → 1 → Embrulhar em papel de filtro 60ºC/48h

Enxaguar 3X com H_2O → 2 → 15 mL HCl 0,1M 10 min agitação → 2 → Enxaguar 3X com H_2O

J. Morton, V. A. Carolan, Anal. Chim. Acta, 455 (2002) 23

44

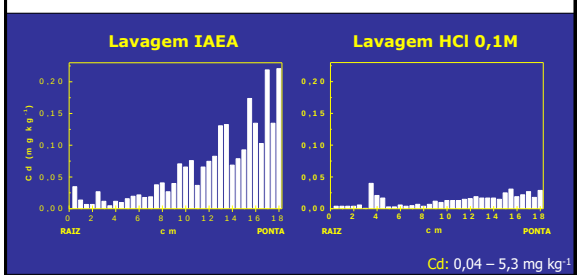
Microanálise



C. S. Nomura P. V. Oliveira, Anal. Methods, 2/1 (2010) 49-53

45

Microanálise



C. S. Nomura P. V. Oliveira, Anal. Methods, 2/1 (2010) 49-53

46

Pequena massa de amostra: LA-ICP-MS

Calibração: cabelo enriquecido com Pt
Branco: cabelo sem Pt (voluntários)
Padrão interno: S

47

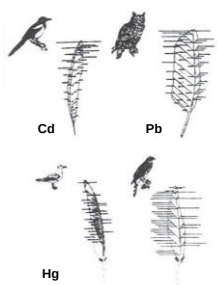
Microanálise

Determinação de Pb, Cd e Hg em pena de aves

Massa de amostra:
0,05 – 1,00 mg

Cd e Pb: Contaminação Exógena

Hg: Contaminação Endógena



W. Lichtenberg, Fresenius Z. Anal. Chem, 328 (1987) 367

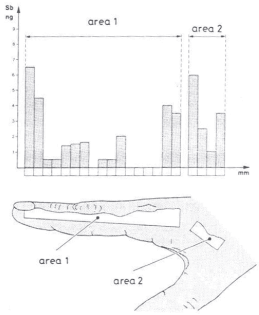
48

Microanálise

Química Forense

Determinação de resíduo de Sb após disparo com arma de fogo

Massa de amostra:
1,0 – 2,0 mg



W. Lichtenberg, Fresenius Z. Anal. Chem, 328 (1987) 367

49

Microanálise

Múltiplas linhas de Mee devido à exposição periódica ao As

Linha de Mee

Crescimento da unha: 0,1 a 0,15 mm/dia

Visita ao restaurante

C.R. Daniel III, et al; J. Am. Acad. Dermatol., 260 (2004) 258

50

Avaliação de homogeneidade

QUÍMICOS ANALÍTICOS NO VELHO OESTE...

Material de Referência (RM):

Materiais ou substâncias na qual uma ou mais de suas propriedades são suficientemente homogêneas e estabelecidas de modo que podem ser empregadas nas calibrações e nas validações dos métodos

Material de Referência Certificado (CRM):

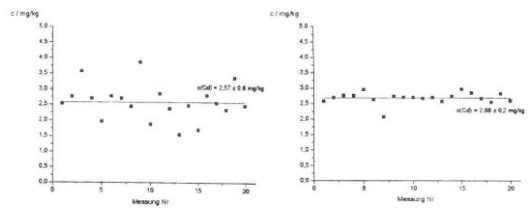
RMs acompanhados de um certificado que contém informações certificadas para uma ou várias de suas propriedades, obtidas por comparação interlaboratorial, por organismos competentes

ISO GUIA 30, Terms and definitions used in connection with reference materials, 1992

51

Análise direta de sólidos – aplicações
Avaliação de homogeneidade

Estudo da microhomogeneidade de Cd em ostra certificada



m = 0,04 mg

m = 0,51 mg

T. N. Sonntag, M. Rossbach, Analyst, 122 (1997) 27

52

Análise direta de sólidos – aplicações
Avaliação de homogeneidade

National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 3246

Ginkgo biloba (Leaves)

Standard Reference Material (SRM) 3246 is intended primarily for use in validating analytical methods for the determination of flavonoids, terpene lactones, and toxic elements in *Ginkgo biloba* and similar matrices. This SRM can also be used for quality assurance when assigning values to in-house control materials. SRM 3246 is part of a suite of ginkgo dietary supplement SRMs that have been developed to cover a range of natural matrices and analyte levels. A unit of SRM 3246 consists of five bottles, each containing approximately 3 g of ground leaves.

INSTRUCTIONS FOR USE

Prior to removal of a test portion for analysis, the contents of a bottle of material should be mixed thoroughly. Test portions used for NIST analyses described below were 1 g for flavonoids, 1 g to 2 g for terpene lactones, 0.1 g for arsenic, 0.5 g for cadmium and lead, and 0.25 g for mercury. Test portions should be analyzed as received and results converted to a dry-mass basis by determining moisture content (described below) on a separate test portion.

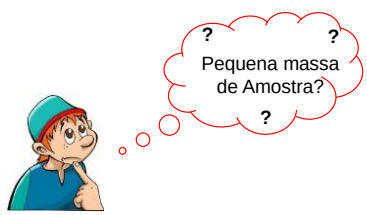
53

Avaliação de homogeneidade

CRM

Representatividade ↔ Homogeneidade

m ≥ 100 - 500 mg



M. Rossbach, et al, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360 (1998) 380

54

Avaliação de homogeneidade

1994: Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA)
↓
Projeto de Pesquisa Cordenado (CRP)
↓
Explorar a produção, a caracterização e uso de CRMs para MICROANÁLISE

- ✓ Seleção de materiais
- ✓ Avaliar os CRMs já existentes
- ✓ Avaliar o preparo de amostra
- ✓ Avaliar as técnicas analíticas: caracterização da homogeneidade e composição química
- ✓ Desenvolvimento de procedimentos

Reference material for microanalytical nuclear techniques – Final report of a Co-ordinated Reseach Project, 1994 – 1999, IAEA, June 2002

55

Avaliação de homogeneidade

Características desejáveis da técnica/procedimento empregado na avaliação de homogeneidade e caracterização de um CRM

- ✓ Não requerer pré-tratamento de amostra: evita perdas de analitos e contaminação
- ✓ Permitir análises precisas de pequenas massas de amostras (m < 1 mg)
- ✓ Alta frequência analítica

Análise direta!!!

Reference material for microanalytical nuclear techniques – Final report of a Co-ordinated Reseach Project, 1994 – 1999, IAEA, June 2002

56

Análise direta de sólidos – aplicações Avaliação de homogeneidade

National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 2703

Sediment for Solid Sampling (Small Sample) Analytical Techniques

Standard Reference Material (SRM) 2703 is a marine sediment collected at the mouth of the Baltimore Harbor. SRM 2703 is primarily intended for use in evaluating analytical methods for the direct determination of selected elements in solid samples of marine or fresh water sediment and similar matrices. Direct and slurry sampling, as well as dissolution techniques using typically milligram size samples (<10 mg), can employ this SRM in the user's procedures; all certified and reference values are based on measurements using a samples size of at least 0.7 mg. Techniques using large samples (100 mg) should use SRM 2702 *Inorganics in Marine Sediment*. All of the constituents for which certified, reference, and information values are provided in SRM 2703 were naturally present in the sediment material before processing. A unit of SRM 2703 consists of a bottle containing 5 g of radiation-sterilized, freeze-dried sediment material.

57

Calibração em microanálise

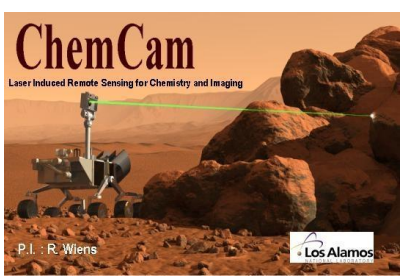
Seminário Aline Elias

58

Tendências da análise direta:

Análise em campo

- LIBS
- XRF

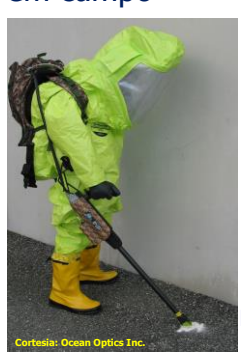


[redacted]

59

Tendências da análise direta:

Análise em campo



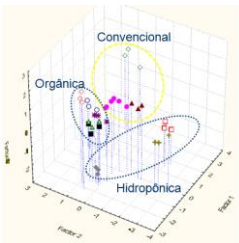
LIBS

60

Tendências da análise direta:

Análise em campo

Como identificar?



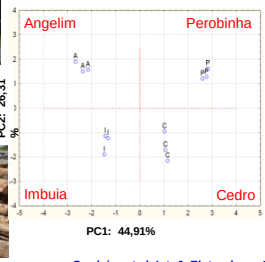
Mestrado: M. I. V. Martinez

61

Tendências da análise direta:

Análise em campo

Como identificar?



Cordeiro et al, Int. J. Eletrochem. 1 (2012) 1-5

62

Tendências da análise direta:

Especiação direta

JAAS

Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 2257

www.rsc.org/jaas **PAPER**

Total determination and direct chemical speciation of Hg in fish by solid sampling GF AAS

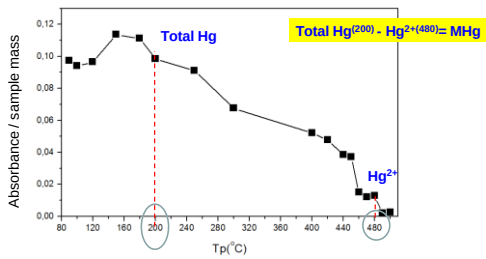
Juliana Naozuka[bw] and Cassiana Seimi Nomura[δ]

Received 27th June 2011, Accepted 26th August 2011
DOI: 10.1039/c1ja10188a

63

Tendências da análise direta:

Especiação direta



J Naozuka, CS Nomura, J Anal At Spectrom, 26 (2011) 2257

64

Tendências da análise direta:

Especiação direta

	mg kg $^{-1}$ ± SD (n = 3)	
	Valor certificado	Valor encontrado
Total Hg	5.24 ± 0.10	5.29 ± 0.50
Hg^{2+}	0.12*	0.18 ± 0.07
MHg	5.12 ± 0.16	5.11 ± 0.52

*Valor de referência

J Naozuka, CS Nomura, J Anal At Spectrom, 26 (2011) 2257

65

Referências

828 *trends in analytical chemistry, vol. 21, no. 12, 2002*

Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?

M.A. Belarra*
Department of Analytical Chemistry, University of Zaragoza, E-50009 Zaragoza, Spain

M. Resano
Department of Analytical Chemistry, University of Zaragoza, E-50009 Zaragoza, Spain; and, Laboratory of Analytical Chemistry, Ghent University, Proeftuinstraat 86, B-9000 Gent, Belgium

F. Vanhaecke, L. Moens
Laboratory of Analytical Chemistry, Ghent University, Proeftuinstraat 86, B-9000 Gent, Belgium

66

Referências

Revisão

Quím. Nova, Vol. 31, No. 1, 104-113, 2008

ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE: UMA REVISÃO

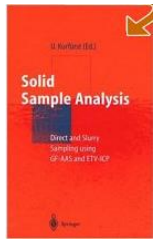
Cassiana Seimi Nomura
Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166, 09210-170 Santo André - SP, Brasil
Cintia Soares da Silva e Pedro Vitoriano Oliveira*
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo, SP – Brasil

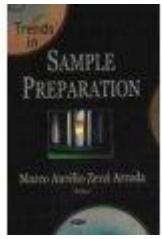
Recebido em 11/7/06; aceito em 30/3/07; publicado na web em 19/12/07

SOLID SAMPLING GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY: A REVIEW. This is a review of direct analysis using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. Greater emphasis is dedicated to sample preparation, sample homogeneity, calibration and its application to microanalysis and micro-homogeneity studies. The main advantages and some difficulties related to the applicability of this technique are discussed. A literature search on the application of solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry in trace element determination in many kinds of samples, including biological, clinical, technological and environmental ones, is also presented.

67

Referências

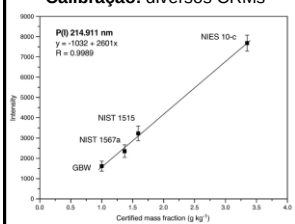


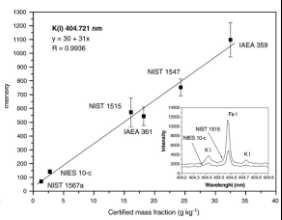


68

Calibração em microanálise

Método: LIBS
Amostra: plantas
Analitos: Macronutrientes
Calibração: diversos CRMs





TREVISAN LC et al, *Spectrochim. Acta Part B*, 63 (2008)

69

RM sintético

Anal Bioanal Chem
DOI 10.1007s00216-008-1975-2

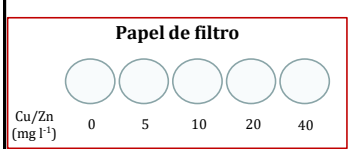
TECHNICAL NOTE

Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for preparation of spiked filter papers with Cu and Zn as standards for direct solid analysis

Cassiana S. Nomura · Danielle P. Intima · Pedro V. Oliveira · Iolanda A. Ruffini · Francisco J. Krug

70

RM sintético



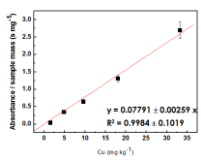
Secagem estufa 30°C/24h ⇒ Moagem criogênica ⇒

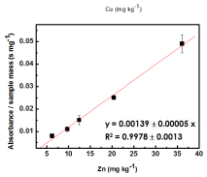
Prensada ⇒ **LIBS SS-GF AAS**

NOMURA CS et al, Anal. Bioanal. Chem. 391 (2008) 1135

71

RM sintético



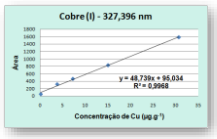


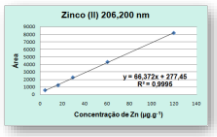
Cu (mg kg⁻¹)		
CRM	**Certified Value**	**Found Value**
NIES 10a	3.5 ± 0.3	3.8 ± 0.1
SRM 1515	5.64 ± 0.24	6.22 ± 0.06
GBW 07603	6.6 ± 0.8	6.7 ± 1.1
SRM 1570a	12.2 ± 0.6	13.1 ± 1.2
SRM 1547	3.7 ± 0.4	3.8 ± 0.2
IAEA 359	5.67 ± 0.17	6.20 ± 0.70
NBS 1567a	2.1 ± 0.2	2.0 ± 0.1
Zn (mg kg⁻¹)		
CRM	**Certified Value**	**Found Value**
NIES 10a	25.2 ± 0.8	26.0 ± 1.5
SRM 1515	12.5 ± 0.3	15.2 ± 1.4
GBW 07603	55 ± 4	49 ± 3
SRM 1570a	82 ± 3	77 ± 3
SRM 1547	17.9 ± 0.4	20.1 ± 1.0
IAEA 359	38.6 ± 0.8	38.6 ± 2.1
NBS 1567a	11.6 ± 0.4	13.2 ± 0.3

NOMURA CS et al, Anal. Bioanal. Chem. 391 (2008) 1135

72

RM sintético: LIBS



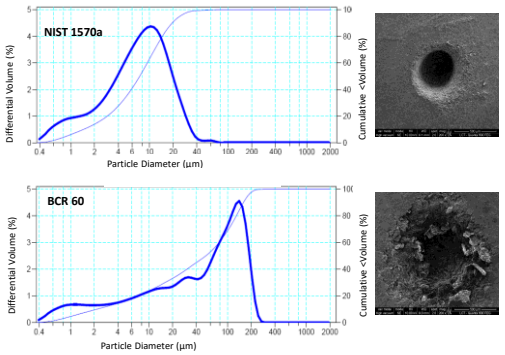


	Cu		Zn	
	Valor certificado	Valor encontrado	Valor certificado	Valor encontrado
Pinus	2,8 ± 0,8	2,7 ± 0,6	38 ± 2	49 ± 3
Espinafre	12,2 ± 0,6	16,9 ± 3,1	82 ± 3	156 ± 6
Folha de pessegueiro	3,7 ± 0,4	2,3 ± 1,0	17,9 ± 0,4	32 ± 1
Folha de macieira	5,6 ± 0,2	5,5 ± 0,5	12,5 ± 0,3	19 ± 1

Mestrado: M. I. V. Martinez

73

Influência do tamanho das partículas



74

Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sab

Influence of particle size distribution on the analysis of pellets of plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy

Gabriel Gustinelli Arantes de Carvalho, Dário Santos Jr., Marcos da Silva Gomes, Lidiane Cristina Nunes, Marcelo Braga Bueno Guerra, Francisco José Krug

- ↓ tamanho da partícula, ↑ eficiência de excitação
- ↓ tamanho da partícula, ↓ RSD
- *" Há um compromisso entre o tamanho de partícula e fluência do laser (parâmetros instrumentais)*

75