


 Universidade de São Paulo
 Centro de Energia Nuclear na Agricultura 

CEN0260 Métodos Instrumentais de Análise Química

Espectrometria massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)

Prof. Alex Virgilio
alexvirgilio@cena.usp.br

2º Sem
2020

ICP-MS

- É uma técnica espectroanalítica destinada à determinação de elementos em níveis traço e ultra-traço

Definição do elemento	Concentração	Unidade SI	Unidade usual
Majoritário	> 1 %	g/L ou g/kg	%
Minoritário	1 – 0,01 %	mg/L ou mg/kg	ppm
Traço	0,01- 0,0001 %	µg/L ou µg/kg	ppb
Ultra-traço	<0,0001 %	ng/L ou ng/kg	ppt

Mas, o quão baixas são essas concentrações ??

Critical Reviews in Analytical Chemistry 32(4) 271-300 (2002)

Como visualizar
uma parte por
milhão



2

- 1960 – ppm – Pb na gasolina
“1º fio de cabelo branco”
- 1970 – ppb – Compostos policíclicos aromáticos (HPAs)
“Agulha num palheiro”
- 1980 – ppt – Dioxina em leite
“Lente de contato em uma praia de 150 km”





JAAS, 27: 1173, 2012

3

Histórico da técnica

- Técnica relativamente recente:

Houk, Fassel, Flesch, Svec, Gray & Taylor – *Analytical Chemistry*, 52: 2283, 1980.

1983: 1º equipamento comercial

1992: 500 ICP-MS's

1996: 2.000 ICP-MS's

2001: 4.000 ICP-MS's

2012: 11.000 ICP-MS's

2018: 18.000 ICP-MS's

<https://www.pharmaceuticalonline.com/doc/an-introduction-to-inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-for-measuring-heavy-metals-in-pharmaceuticals-0001>

R. Thomas, Practical guide to ICP-MS, 3ed, 2013.

4

Por que é tão atrativa?

Sensibilidade



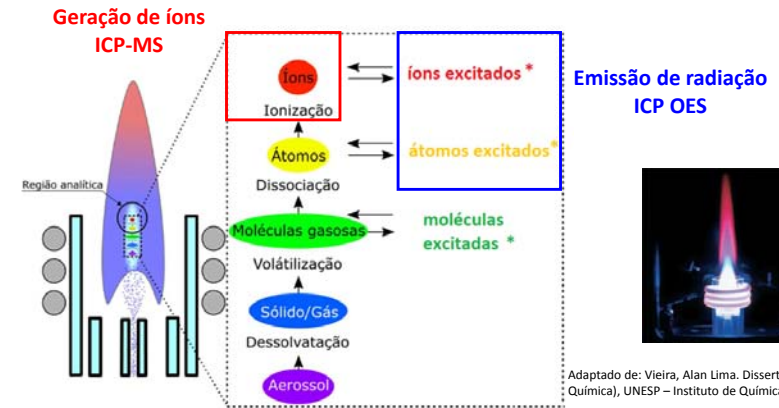
Caráter multielementar



Nova capacidade: Análise isotópica



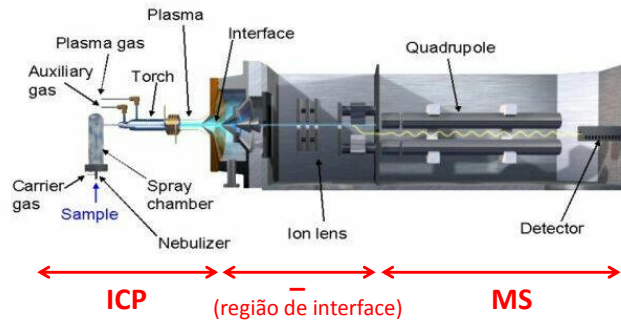
Semelhanças com ICP OES



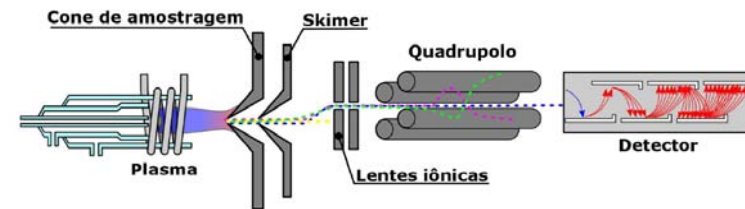
Adaptado de: Vieira, Alan Lima. Dissertação (Mestrado em Química), UNESP – Instituto de Química, Araraquara, 2016.

ICP-MS

- ICP: fonte de íons (plasma)
- MS: separação dos íons (m/z)

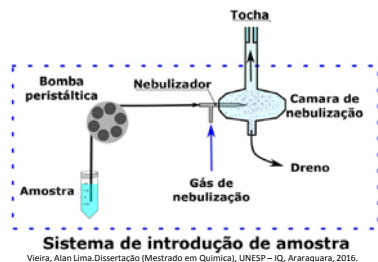


Arranjo instrumental



- | | | |
|--|--|--|
| <p>Fonte de íons</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sistema de introdução de amostra • Sistema de geração do plasma | <p>Região de interface</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sistema de Cones • Sistema de focalização | <p>Separação e detecção dos íons</p> <ul style="list-style-type: none"> • Analisador de massas • Detector |
|--|--|--|

Sistema de introdução de amostras

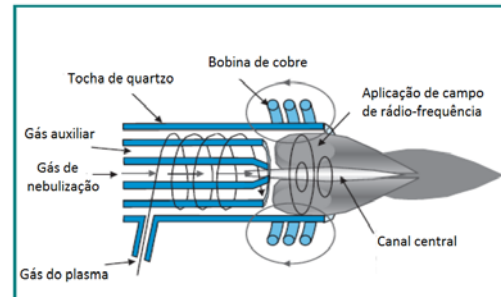


Eficiência de 2-5%

- **Nebulizador:** converter a amostra líquida em um aerossol fino e reproduzível
- **Câmara de nebulização:** reduzir a turbulência provocada pela nebulização e selecionar apenas as gotículas menores e mais adequadas
- Pode ser refrigerada (sistema de Peltier) para reduzir a carga de solvente inserida

Sistema de geração do plasma

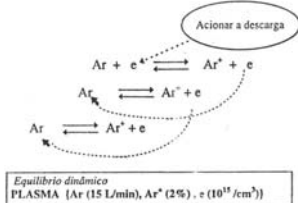
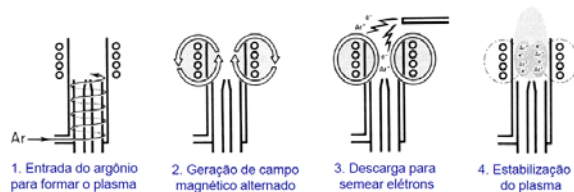
Plasma: Gás parcialmente ionizado contendo elétrons livres, espécies excitadas e íons



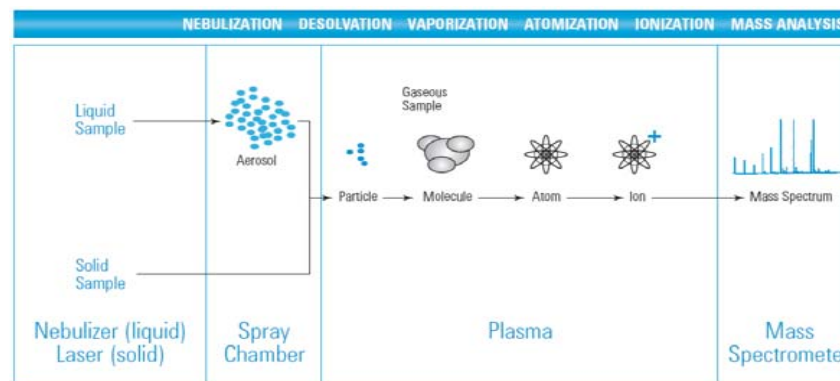
Gás do plasma: 10-20 L/min
Gás de nebulização: 0,5-1,0 L/min
Gás auxiliar: 0,5-2,0 L/min

Formação do plasma indutivo

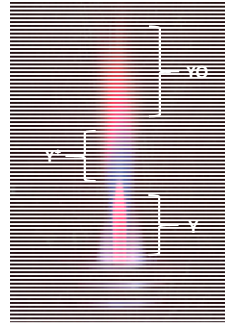
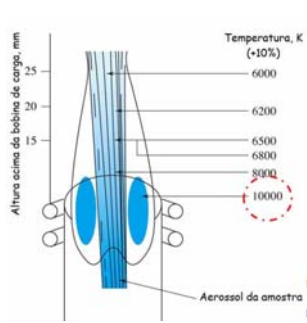
Frequência de RF: 27 ou 40 MHz



Processos que ocorrem no plasma



Regiões do plasma



**Nebulização de solução
5 mg/L de Y**

- Gradiente de temperatura
- Tempo de residência
- Gases atmosféricos
- Profundidade de amostragem

Plasma como fonte de íons

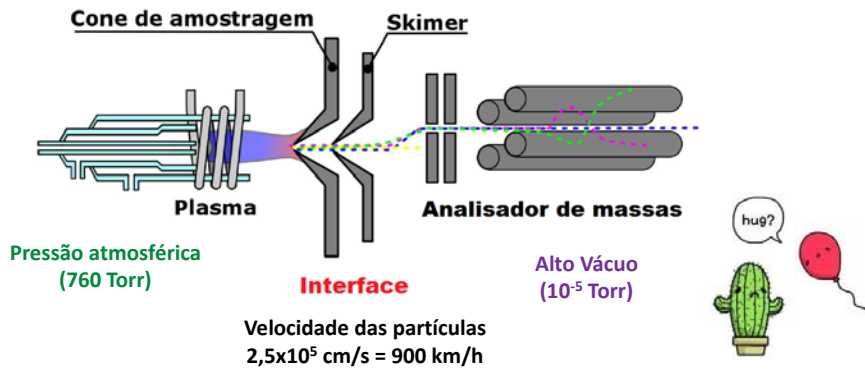
H																	He
0,1																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
100	75											58	5,0	0,10	0,10	9×10^{-4}	6×10^{-4}
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
100	98											98	85	33	14	0,90	0,040
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
100	99	100	99	99	98	95	96	93	91	90	75	98	90	52	33	5,0	0,60
(1,0)																	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
100	96	98	99	98	98	96	94	93	93	65	99	96	78	66	29	8,5	
(4)																	
Ce	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
100	91	90	96	95	94	93	78		62	51	38	100	97	92			
(9,0)	(10)											(0,01)					
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
96	90	99		97	100	93	99	100		99	91	92	
(2,0)	(10)			(3,0)		(7,0)				(19,0)	(8,0)		
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
100													

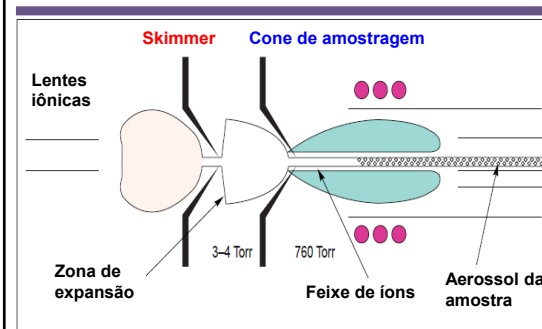
Porcentagem de íons para o primeiro e segundo potencial de ionização M^+ e M^{2+}
($T = 7500 \text{ K}$, $n_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)

Região da interface

- Transferência dos íons para o analisador de massas

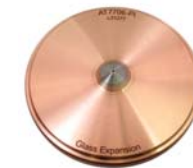


Sistema de cones



- Cu e Pt/Ni
- Redução gradual da pressão
- Necessita refrigeração

Tamanho = 10 cm
Orifício = 0,8 - 1,2 mm diâmetro

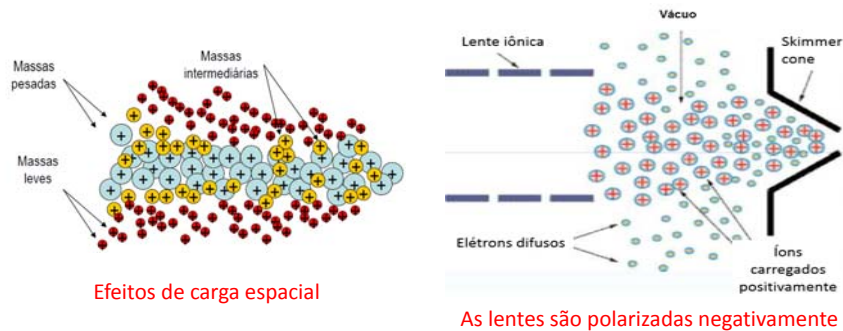


Tamanho = 2 cm
Orifício = 0,4 - 0,8 mm diâmetro



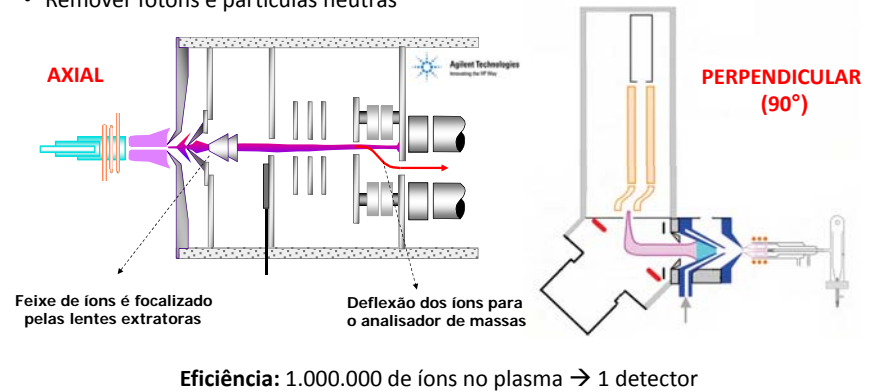
Sistema de lentes iônicas

- Focalizar os íons para o analisador de massas



Sistema de lentes iônicas

- Remover fótons e partículas neutras



Separador/Analisador de massas

- Quadrupolo: corresponde a 95% dos instrumentos de ICP-MS

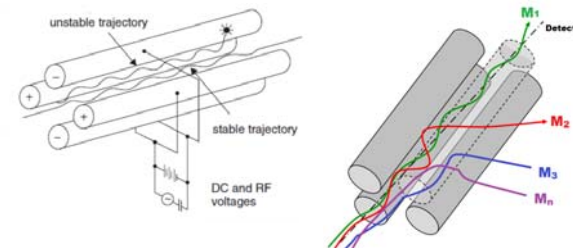


4 barras de aço inoxidável circulares ou hiperbólicas

Íons são separados de acordo com sua razão massa/carga (m/z)

Exemplos: $^{32}\text{S}^+$ - $m/z = 32/1 = 32$
 $^{138}\text{Ba}^{2+}$ - $m/z = 138/2 = 69$

Quadrupolo



Somente uma m/z por vez descreve trajetória estável até o detector

- A resolução (capacidade de diferenciar massas) é de ≈ 1 unidade

$^{204}\text{Pb} - 204,973 \text{ u}$
 $^{206}\text{Pb} - 205,974 \text{ u}$



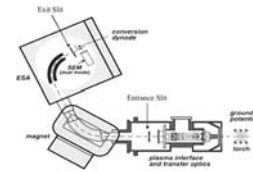
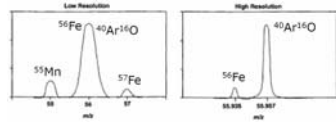
$^{40}\text{Ca} - 39,962 \text{ u}$
 $^{40}\text{K} - 39,964 \text{ u}$



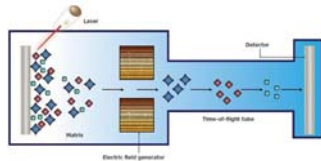
Interferências?

Outros analisadores de massa

- **Setor magnético (SF-ICP-MS):** Utilização de campos eletro-magnéticos para separação (alta resolução)

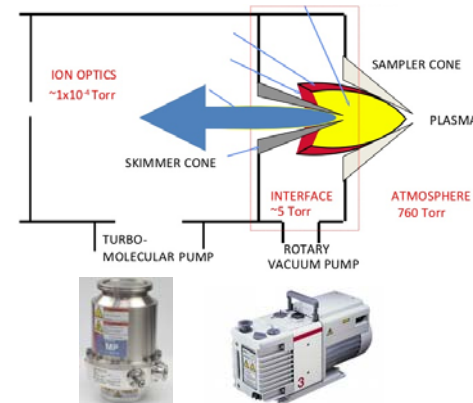


- **Tempo de voo (TOF ICP-MS):** Discriminação das massas por energia cinética



$$E_c = \frac{1}{2} mv^2$$

Por quê há a necessidade de vácuo?



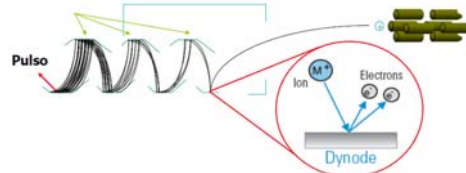
- Vácuo é importante para evitar colisões entre os íons e moléculas gasosas no espectrômetro de massa

- As colisões podem causar:
 - Alteração de trajetória
 - Transferência de energia
 - Reações químicas

Detectores

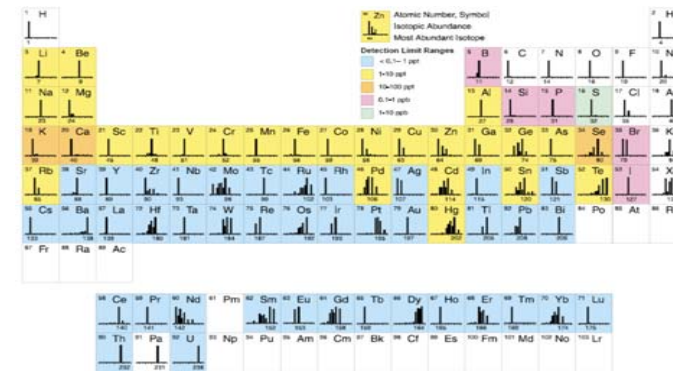
Dinodo Multiplicador de Elétrons (Discreto)

- ⇒ Ion choca-se contra o dinodo
 - * elétrons são arrancados
- ⇒ Elétrons são direcionados para um próximo dinodo
 - * multiplicação de elétrons ao longo dos dinodos
 - * um 'pulso' é detectado no final

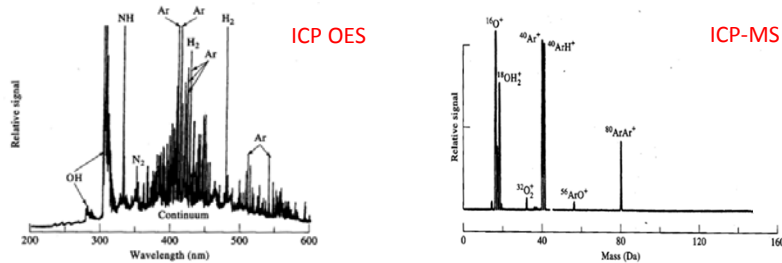


Atrativos do ICP-MS: Capacidade Multielementar

Mais de 70 elementos determináveis



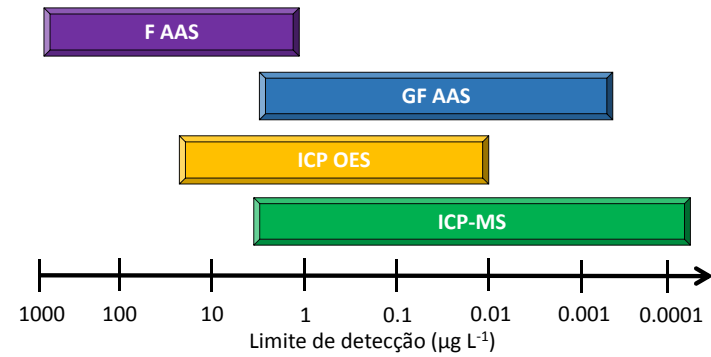
Atrativos do ICP-MS: Complexidade espectral



Elemento	Nº de isótopos	Linhas de emissão
Ca	6	662
Cr	4	2277
Fe	4	4757

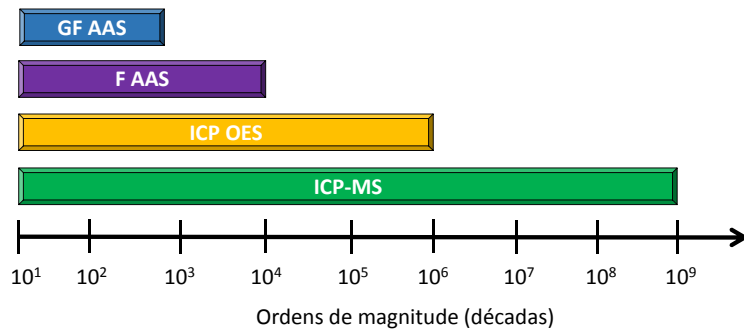
Atrativos do ICP-MS: Alta sensibilidade

Baixos limites de detecção (LOD)



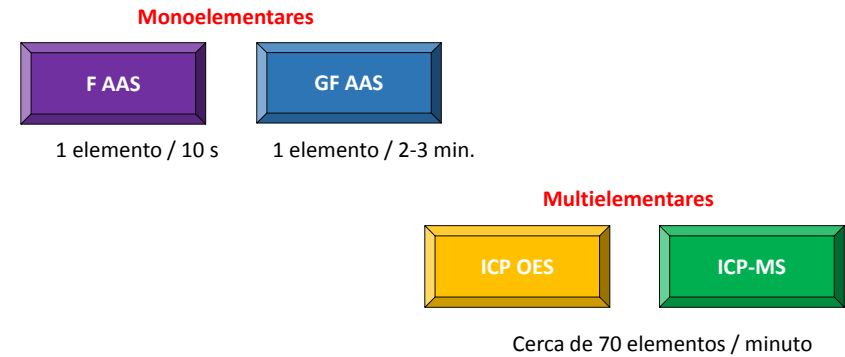
Atrativos do ICP-MS: Amplo intervalo linear

- Menor necessidade de manipulação das amostras
- Menor risco de contaminação e erros



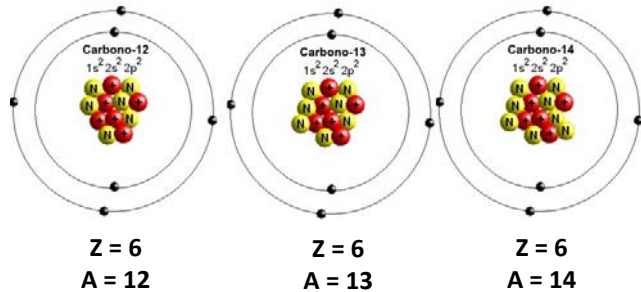
Atrativos do ICP-MS: Elevada frequência analítica

Maior número de elementos analisados por amostra em um determinado tempo



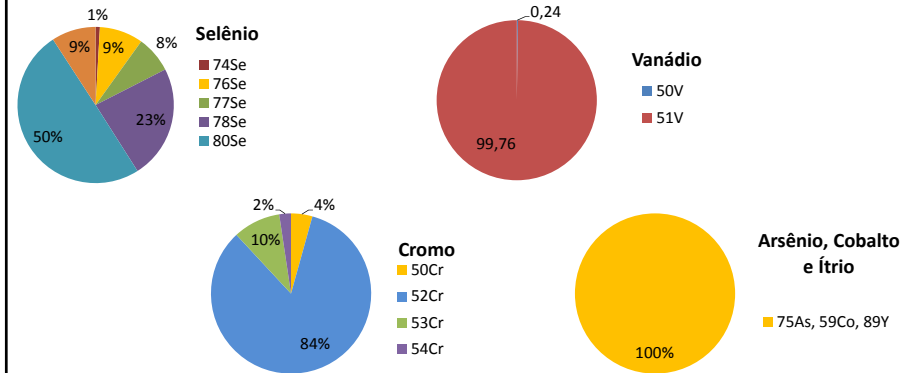
Atrativos do ICP-MS: Análise isotópica

- Elementos com mesmo nº atômico ($Z = p^+$) mas diferentes números de massa ($A = p^+ + n^0$)



Abundância isotópica vs. sensibilidade

- É a fração (%) de um determinado isótopo em relação aos outros desse elemento



Porém, nem tudo são as mil maravilhas...



ICP-MS: Limitações

- Baixa tolerância a sólidos dissolvidos (<0.1%) e acidez (<5%)
- Dificuldade para elementos com altas energias de ionização
- Custo de aquisição mais elevado (ICP-MS ≈ \$150K, ICP OES ≈ \$90K, FAAS ≈ \$20K)
- Custo operacional mais elevado (consumíveis, manutenção)
- Requer maior perícia do analista
- Interferências (matriciais e espectrais)**

Tipos de interferências matriciais

- **Altos teores de C (amostras orgânicas) e sólidos dissolvidos**
 - Desestabilização do plasma
 - Deposição e obstrução dos cones
- **Elementos facilmente ionizáveis (EIE)**
 - Alteração no equilíbrio do plasma
 - Supressão na ionização dos analitos
- **Interferências físicas**
 - Efeitos de transporte
 - Efeitos na nebulização
- **Efeitos de carga espacial**
 - Elementos leves

Correções de interferências matriciais

- **Diluição da amostra**
 - Sólidos dissolvidos < 0,1% e baixos teores de C
- **Uso de mistura Ar/O₂ no gás auxiliar**
 - Decomposição de matrizes orgânicas
- **Compatibilização dos padrões**
 - Amostras menos complexas
- **Calibração por adição de padrão**
 - Amostras complexas
- **Uso de padrão interno**
 - Interferências de transporte e possivelmente de carga espacial

Tipos de interferências espectrais

- **Sobreposições isobáricas**
 - Diferentes elementos com a mesma m/z
- Ex: ⁴⁰Ca⁺ (96.9%) e ⁴⁰Ar⁺ (99.6%) ;
⁶⁴Zn⁺ (48.6%) e ⁶⁴Ni⁺ (0.29%)
- **Íons com dupla carga**
 - Separação por m/z: Íon divalente interfere no analito com metade da m/z
- Ex: ¹³⁸Ba⁺² (71.7%) em ⁶⁹Ga⁺ (60.1%) ;
¹⁴⁰Ce⁺² (88.5%) em ⁷⁰Ge⁺ (21.2%)

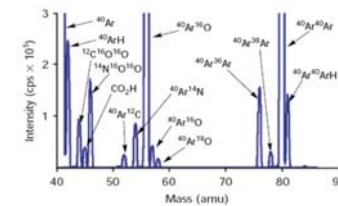
Tipos de interferências espectrais

- **Íons poliatômicos:** Íons moleculares interferem nos isótopos de interesse
- Ex: ³⁵Cl¹⁶O⁺ (m/z = 51) em ⁵¹V⁺ (99.75%)
⁴⁰Ar¹⁶O⁺ (m/z = 56) em ⁵⁶Fe⁺ (91.7%)
⁴⁰Ar³⁵Cl⁺ (m/z = 75) em ⁷⁵As⁺ (100%)

Do solvente/plasma

Elemento	Interferência
²⁸ Si ⁺	¹⁴ N ₂ ⁺ , ¹² C ¹⁶ O ⁺
³⁹ K ⁺	³⁸ ArH ⁺
⁴⁰ Ca ⁺	⁴⁰ Ar ⁺
⁴⁴ Ca ⁺	¹⁴ N ₂ ¹⁶ O ⁺
⁵⁵ Mn ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁵ N ⁺
⁵⁶ Fe ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺
⁸⁰ Se ⁺	⁴⁰ Ar ₂ ⁺

Espectro para H₂O ultrapura



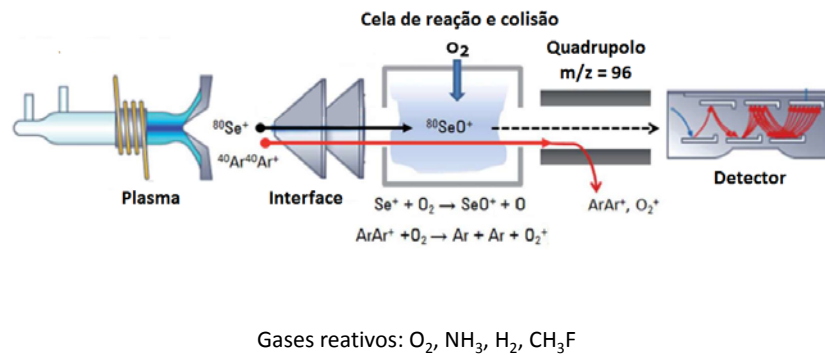
Correção de interferências espectrais

- **Seleção de isótopos alternativos**
 - ↓ abundância, ↓ sensibilidade
 - monoisotópicos?
- **Plasma frio**
 - ↓ potência RF, ↓ temperatura, ↓ Ar⁺
 - Menos interferências, porém ↓ formação de M⁺
- **Aplicação de equações de correção**
 - Medidas do interferente em isótopos alternativos
 - Limitada a interferências poliatômicas mais brandas

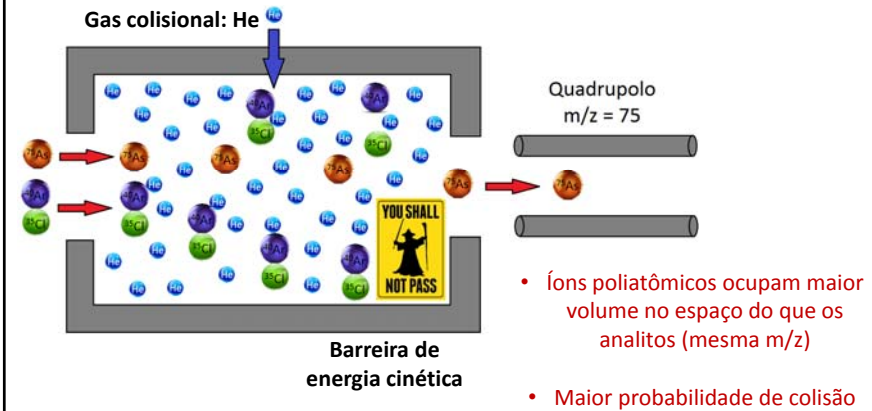
Correção de interferências espectrais

- **Uso de equipamentos de alta resolução**
 - Alto custo
 - ICP-QMS ≈ US\$150K
 - SF-ICP-MS ≈ US\$270K
 - ↑ resolução, ↓ sensibilidade
- **Emprego de arranjos especiais**
 - Celas de dinâmicas de reação
 - Celas de colisão
 - Configuração tandem (MS/ MS ou Triplo quadrupolo)

Celas de reação

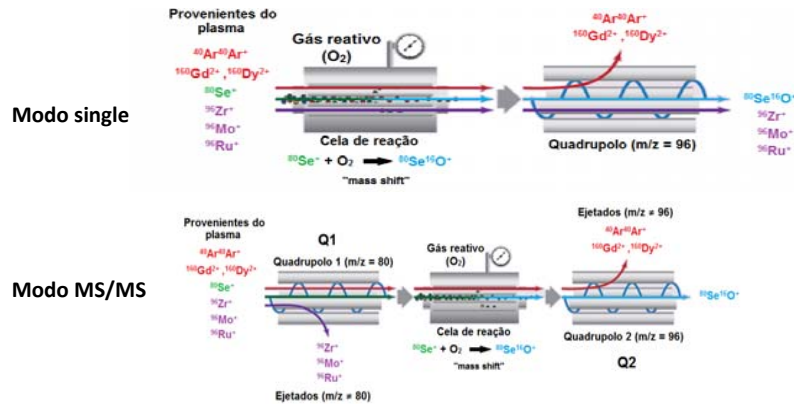


Celas de colisão



Configuração tandem (MS/MS ou triplo quadrupolo)

- Melhor controle e seletividade dos processos reacionais



Exercício em aula

Um analista deseja determinar a concentração de Cu e Ni em amostras de água do mar (salinidade = 3,5% m/v) por ICP-MS, sabendo que as mesmas se encontram na faixa de $\mu\text{g/L}$ a ng/L . Considerando as possíveis interferências que podem ser observadas nesse problema analítico, proponha uma alternativa para a determinação de Cu e Ni com boa exatidão e precisão

Elemento	Abundância	Interferências
$^{58}\text{Ni}^+$	68 %	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$; $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$
$^{63}\text{Cu}^+$	69%	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$; $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$

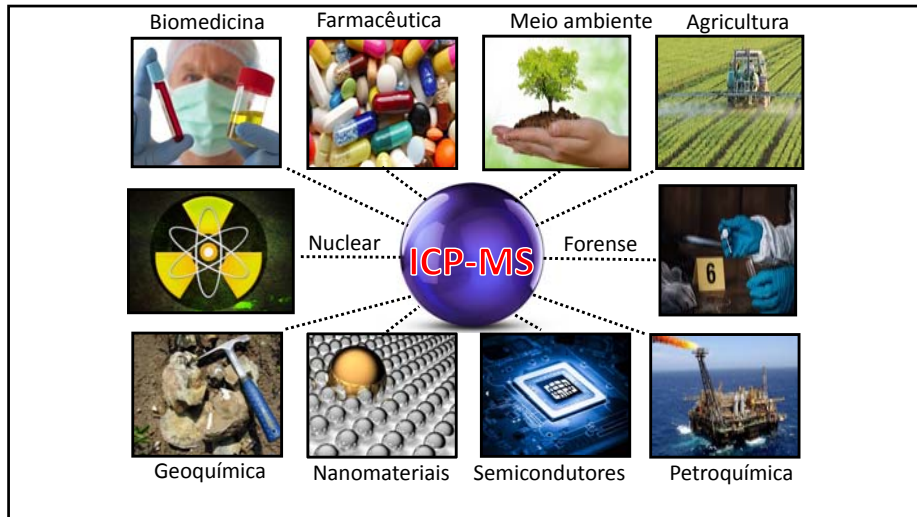
Efeitos de matriz: Salinidade alta, elementos facilmente ionizáveis

Correção: Compatibilização de matriz, Adições de padrão, Padronização interna

Interferências espectrais: Poliatômicos

Não funcionariam: Plasma frio, diluição, isótopo alternativo equação de correção

Correção: Celas de reação e colisão



APLICAÇÕES

Alimentos e bebidas



As por ICP-MS


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO TOTAL E INORGÂNICO EM
SUCOS DE FRUTAS E ARROZ POR ICP-MS

Fernanda Costa Pinheiro*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

São Carlos - SP
2016

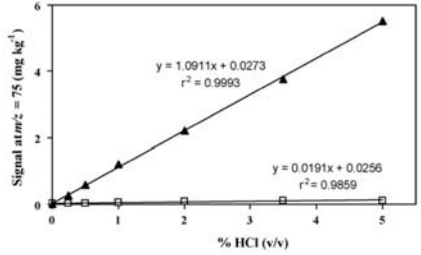


- Arsênio (inorgânico) é um elemento tóxico e deve ser monitorado
- ⁷⁵As é monoisotópico e sofre interferência espectral de ⁴⁰Ar³⁵Cl
- Correção para a interferência de com o uso de cela de colisão pressurizada com He
- Aplicação a amostras de arroz e sucos

45

Correção de interferências

- Maior %HCl (↑ Cl⁻) e maior a formação de ⁴⁰Ar³⁵Cl em m/z = 75

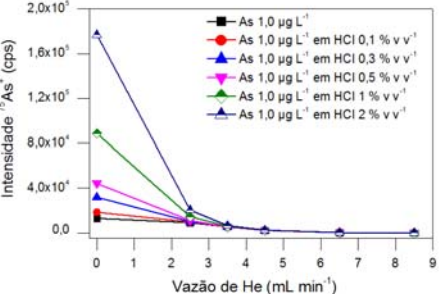


- **Modo padrão** – Sem gás (interferência)
- **Modo CCT** – Utilização de cela com gás colisional (correção)

Fig. 1 – Effect on signal at m/z 75 of HCl content (%HCl (v/v)) on a blank solution in standard (▲) and CCT (□) modes.

46

Cela de colisão com He



“20 milhões átomos de Cl para cada átomo de As”

- Correção para a interferência a partir de 3,5 mL min⁻¹ He
- Vazões ótimas menores que 6,5 mL min⁻¹ He

47

Exatidão dos resultados

HCl (% v v ⁻¹)	As 1,00 µg L ⁻¹	
	Modo padrão (µg L ⁻¹)	Modo He (µg L ⁻¹)
0	0,94	0,91
0,5	3,17	0,91
1	6,33	0,95
2	12,64	1,00

Amostras	Concentração (mg kg ⁻¹)	
	STD	CC/KED
Farinha de arroz (SRM 1568a)*	0,144 ± 0,007	0,103 ± 0,019
Arroz integral marrom ^a	0,132 ± 0,001	0,104 ± 0,015
Arroz integral ^a	0,210 ± 0,006	0,222 ± 0,056
Arroz branco ^a	0,054 ± 0,005	0,058 ± 0,003
Arroz negro ^b	0,012 ± 0,001	0,013 ± 0,001
Arroz vermelho ^b	0,165 ± 0,018	0,202 ± 0,051
Arroz branco ^c	0,017 ± 0,001	0,018 ± 0,003

* Valor certificado: 0,094 ± 0,012 mg kg⁻¹
^aUruguai, ^bBrasil, ^cItália

48

APLICAÇÕES

Nuclear



49

I por ICP-MS

Interference Free Detection of the Radioactive Iodine Isotope ^{129}I using Oxygen as a Reactive Gas

Daniel Klutcher, Julian Wills, Shona McSheehy Ducoz
Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany



OPEN-PIR-18-0000004

- A quantificação de isótopos radioativos como o ^{129}I são importantes para verificar contaminação de áreas por possíveis acidentes
- O ^{127}I (natural) é livre de interferência e o ^{129}I (radioativo) sofre sobreposição isobárica do ^{129}Xe , presente como impureza no Ar do plasma.
- Foram avaliados os modos padrão (STD), colisional com He (KED) e reacional com O_2 (CCT)

50

Modos de reação e colisão

Mode	Intensity m/z 129	Sensitivity ^{127}I (kcps/ppb)	BEC (ppt)	LOD (ppt)
STD	2480	52.8	46.9	6.9
KED	237	4.9	48.3	49.3
CCT	44	49.4	0.89	0.08

- O modo padrão (STD) apresenta interferência espectral
- O modo KED é ineficiente na correção de sobreposição isobárica (átomos com o mesmo tamanho). Sensibilidade e LOD são prejudicados
- O modo CCT propicia a reação:

$$^{129}\text{Xe} + \text{O}_2 \rightarrow ^{129}\text{Xe}^{16}\text{O} \quad (m/z = 145)$$
- Determinação do ^{129}I livre de interferências e com baixíssimo LOD

51

APLICAÇÕES

Amostras biológicas



52

ICP-MS para fluidos biológicos



- **Amostras desafiadoras para análise por ICP-MS:**
 - Viscosidade e densidade - Comprometem o transporte/nebulização
 - Teores elevados de C – Deposição nos cones e interferências poliatômicas para alguns elementos
 - Alto teor de sais – Introdução de amostra e interferências de matriz

53

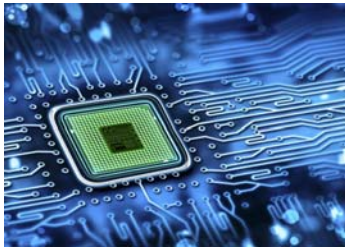
Dilution Factor	Pb Meas. (µg/L)	D.F. Corr. (µg/dL)	Certified Value (µg/dL)	% Recovery
1000	0.085	8.51	8.14	105
100	0.810	8.10	8.14	100
1000	0.079	7.89	8.14	97
100	0.854	8.54	8.14	105
1000	0.083	8.28	8.14	102
100	0.794	7.94	8.14	98

- Alta sensibilidade torna possível o emprego de diluições de 100-1000X com boa exatidão e precisão.

54

APLICAÇÕES

Semicondutores



55

ICP-MS para análises que envolvam alta pureza

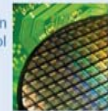
Direct Determination of Ultra Trace Elements in Semiconductor Grade Ammonia Solution using the Thermo Scientific iCAP Qs ICP-MS

Torben Dierker, Jochen G. Hill, Ulrike Mollweide-Giese, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany



Determination of ultra trace elements in semiconductor grade Isopropyl Alcohol (IPA) by high sensitivity ICP-MS

Torben Dierker, Ulrike Mollweide-Giese, Jochen G. Hill, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany



- **Desafios analíticos para análise de reagentes para semicondutores:**
 - Contaminantes em baixíssimas concentrações (alta sensibilidade)
 - Utilização de pequena (ou nenhuma) diluição
 - Necessidade de controle do branco e contaminações

56

- **Operação no modo de plasma frio (cold plasma) para elementos com baixa energia de ionização** – Menor geração de poliatômicos de Ar, obtenção de menores LODs

Parameter	Value
Hot plasma power	1350 W
Cold plasma power	800 W
Spray chamber	Quartz cyclonic
Plasma temperature	-10 °C
Hot plasma nebulizer gas flow	0.7 L/min
Cold plasma nebulizer gas flow	1.0 L/min
Oxygen gas flow	50 mL/min
Nebulizer	MicroFlow PFA-100 (self-aspirating)
Injector	1.0 mm I.D., quartz
Interface	Platinum sampler and high sensitivity platinum skimmer
Dwell time	100 ms per peak, 10 sweeps

	Analysis Mode	BEC (ppb)	LOD (ppt)	Recovery (%)
⁶ Li	Coef	0.031	0.002	99%
¹⁰ B	Hot	102	29	89%
¹¹ B	Coef	10	0.8	10%
¹² C	Coef	0.78	0.54	10%
¹³ C	Coef	0.29	0.34	97%
¹⁴ N	Coef	14	0.31	97%
¹⁶ O	Coef	7.4	3.1	118%
¹⁷ O	Hot	4.0	1.4	100%
¹⁸ O	Coef	11	3.9	97%
¹⁹ F	Coef	7.3	1.6	97%
²⁰ Ne	Coef	3.7	0.000	98%
²¹ Ne	Coef	0.40	0.52	97%
²² Ne	Coef	1.9	1.2	100%
²³ Na	Coef	5.0	2.4	100%
²⁴ Mg	Coef	6.5	3.7	100%
²⁶ Mg	Hot	5.1	3.9	90%
²⁷ Al	Hot	7.6	11	107%
²⁹ Si	Coef	0.41	0.42	116%
³⁰ Si	Hot	0.26	0.39	104%
³¹ P	Coef	0.01	0.04	100%
³² S	Hot	0.10	0.001	100%
³³ S	Hot	0.014	0.014	100%
³⁵ S	Hot	1.0	1.4	86%
³⁷ Cl	Coef	0.07	0.22	100%
³⁹ K	Coef	0.13	0.39	99%
⁴⁰ K	Coef	0.001	0.001	98%

- **Análise direta com sistema de introdução de amostras especial para baixa vazão (3-10 µL/min)** – Menor carga orgânica no plasma
- **Operação no modo normal para elementos com elevada energia de ionização** - Melhor performance analítica

APLICAÇÕES

Forense



ICP-MS na área forense

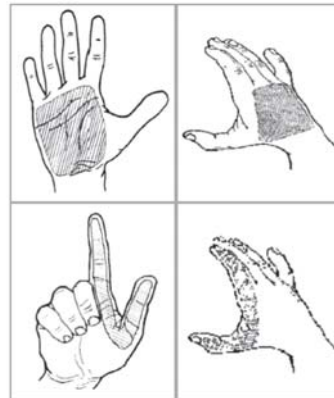
IDENTIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPAROS DE ARMAS DE FOGO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM FONTE DE PLASMA INDUTIVO

Edson Luis Tocaia dos Reis,
Jorge Eduardo de Souza
Sarkis**
Cláudio Rodrigues,
Osvaldo Negrini Neto**,
Sônia Viebig*

*IPEN - CNEN/SP Instituto de
Criminalística de São Paulo

Revista Analytica - Fevereiro/Março 2005 - Nº15

Coleta com algodões
embebidos em solução
de EDTA
Comparação antes e
depois do disparo



Figuras 2 a 5. Regiões da mão de atiradores submetidas à coleta



Tabela 1. Resultados obtidos em coletas realizadas nas mãos de atiradores antes e após disparos com armas de calibre .38

	Pb	Palma Sb	Ba	Pb	Dorso Sb	Ba	Pb	Pinça- Palmar Sb	Ba	Pb	Pinça- Dorsal Sb	Ba
Antes-Tiro (µg/L ⁻¹)												
Máximo	133	1,13	96,1	38,7	1,33	109	119	1,30	146	52,9	1,27	140
Mínimo	3,43	*	2,90	*	*	2,76	*	2,22	2,18	*	*	*
Média	29,8	0,35	24,4	15,2	0,28	23,1	38,8	0,35	25,7	17,3	0,28	26,0
Depois-Tiro (µg/L ⁻¹)												
Máximo	1206	66,6	236	731	81,4	482	983	68,5	298	7252	108	371
Mínimo	12,5	1,25	*	1,05	0,72	*	*	4,81	*	*	1,6	*
Média	141	7,71	33,4	99,7	9,92	56,3	257	19,3	74,8	475	22,0	76,8

APLICAÇÕES

Petroquímica



61

ICP-MS para análise de combustíveis

Application Note: 40768

Direct Analysis of Trace Elements in Gasoline by ICP-MS

Thermo Scientific XSERIES 2 ICP-MS with 3rd Generation CCT^{TD}

Key Words
 • Collision Cell Technology (CCT)
 • Gasoline
 • Organics
 • Petrochemical Analysis

- Análise direta de amostras orgânicas por ICP-MS é um desafio
- * Transporte e nebulização da amostra
- * Estabilidade do plasma
- * Deposição de resíduos nos cones
- * Interferências poliatômicas a base de C

ANALYTE	INTERFERENCE
²⁴ Mg	¹² C ²⁺
²⁷ Al	¹³ C ¹⁴ N ⁺ , ¹² C ¹⁵ N ⁺
⁵² Cr	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺

62

Transporte / Nebulização

- Utilização de Y e In como padrões internos
- Calibração por adição de padrão

Estabilidade do plasma

Deposição nos cones

Interferências poliatômicas

- Utilização de CCT e KED
- Mistura He/H₂ (92 / 8%)



Mistura Ar/O₂ (80 / 20%) a 255 mL min⁻¹

63

ANALYTE	UNITS	DL	SAMPLE 1			SAMPLE 2		
			SAMPLE	SPIKE	% REC	SAMPLE	SPIKE	% REC
¹⁰ B	ppb	1	2.0	26.0	108	1.7	17.9	98
²⁴ Mg	ppb	0.2	4.1	28.4	110	9.3	27.0	108
²⁷ Al	ppb	1	8.4	27.8	87	9.4	27.7	112
⁴⁰ Ca	ppb	0.6	12.6	37.1	110	7.3	25.4	110
⁴⁸ Ti	ppb	0.3	3.5	26.8	105	11.4	27.8	100
⁵¹ V	ppb	0.06	1.6	25.4	107	9.8	25.8	98
⁵² Cr	ppb	0.2	5.7	30.7	112	12.4	30.2	109
⁵⁵ Mn	ppb	0.2	2.2	25.8	106	9.0	25.5	100
⁵⁶ Fe	ppb	0.8	14.8	39.7	112	18.4	35.3	104
⁶⁰ Ni	ppb	0.2	3.1	28.4	114	12.3	28.7	100
⁶³ Cu	ppb	0.6	10.1	33.9	107	15.9	32.1	99
⁶⁶ Zn	ppb	0.4	102	124	98	132	146	84
⁹⁸ Mo	ppb	0.01	1.5	24.4	103	6.9	22.4	95
¹⁰⁷ Ag	ppb	0.02	0.7	23.6	103	3.7	19.4	96
¹¹¹ Cd	ppb	0.04	2.7	24.5	98	10.2	24.7	88
¹³⁸ Ba	ppb	0.04	1.8	23.2	97	8.6	22.8	86
²⁰⁸ Pb	ppb	0.3	4.7	26.1	96	8.4	22.0	83