



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
GRUPO DE PESQUISA EM QUÍMICA ANALÍTICA**



REINALDO BARBOUR

**DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM COBRE ELETROLÍTICO POR
ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE
ACOPLADO**

Salvador

2011

REINALDO BARBOUR

**DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM COBRE ELETROLÍTICO
POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Tese apresentada ao colegiado dos Cursos de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências. Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn

Salvador – Bahia
Novembro de 2011

BARBOUR, Reinaldo

Determinação de impurezas em cobre eletrolítico por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

Orientadora: Professora Dra. Maria das Graças Andrade Korn

Tese (Doutorado) – Pós-Graduação em Química Analítica.

Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, 2011.

1. Química Analítica 1. Cobre eletrolítico; 2. Impurezas em cobre eletrolítico;
3. DC- ARC OES; 4. ICP-MS

CDU....

Dedico esta dissertação:

*A meus pais, Eduardo (in memoriam) e Emília (in memoriam), pela
orientação e carinho.*

*À minha esposa Antônio, pela inestimável contribuição e
paciência.*

*A meus colegas de trabalho, pela colaboração e
incentivo.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade da vida.

À Professora Dra. Maria das Graças Andrade Korn pela orientação e pelas valiosas contribuições ao crescimento desta pesquisa.

Ao Professor Doutor Amauri Antonio Menegário, pelas valiosas contribuições ao desenvolvimento da metodologia.

Agradeço especialmente aos colegas e amigos Ana Brigida Pimenta de Souza, Antônio Jorge Ramalho Baptista, Jorge Tadeu de Freitas, José Maria Nunes Carmo, Laurecy dos Santos Villas Boas, Maria de Fátima Vieira de Queiroz pela colaboração entusiasmada e Diva Ferlin pelas correções na redação deste trabalho.

Aos demais colegas de trabalho que estiveram envolvidos direta, ou indiretamente no desenvolvimento deste projeto.

Muito obrigado a todos.

RESUMO

A determinação de impurezas em cobre eletrolítico, na faixa de $\mu\text{g g}^{-1}$ e sub $\mu\text{g g}^{-1}$, é muito importante para caracterizar o cobre de alta pureza (99,99%). As suas propriedades físicas e químicas como maleabilidade, condutividade térmica e elétrica são fundamentais nas aplicações industriais nos setores de eletricidade e eletrônica. Metais e ametais como Ag, As, Bi, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te e Zn modificam estas propriedades deteriorando sua maleabilidade e condutividade. A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem sido muito empregada para a determinação elementar, em amostras industriais, devido às suas características, principalmente as relacionadas com a capacidade multielementar, a rapidez e a alta sensibilidade. As principais desvantagens da técnica são as interferências isobáricas e poliatômicas, além daquelas relacionadas à matriz. Este trabalho teve por objetivo estabelecer um procedimento analítico validado para a determinação de elementos contaminantes por ICP-MS em amostras de cobre eletrolítico, de forma a garantir os limites de quantificação exigidos para a certificação do cobre. O equipamento empregado foi operado nos modos padrão e CCT (célula de colisão que utiliza 1,0% (v/v) NH_3 em He balanço) com comutação automática. As amostras e materiais de referência certificados foram digeridos, em triplicata, empregando bloco aquecedor, seguindo o procedimento: 10 ± 1 mg de amostra com 2 mL de HNO_3 1:1 (v/v) à 70°C . A diluição final foi de 5000x, o que contribui para minimização dos efeitos de matriz provenientes da alta concentração dos íons de cobre ($\sim 200 \mu\text{g g}^{-1}$). Os isótopos selecionados no modo normal de operação do equipamento foram: ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{68}Zn , ^{75}As , ^{107}Ag , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{128}Te , ^{208}Pb e ^{209}Bi . Para o modo com célula de colisão, os isótopos foram: ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{77}Se e ^{78}Se . A faixa linear estudada foi de 0,01 a 2 ng g^{-1} . Os limites de quantificação encontrados ($\mu\text{g g}^{-1}$ no cobre) foram: Ag (0,05), As (0,2), Bi (0,05), Co (0,1), Cr (0,2), Fe (0,5), Mn (0,2), Ni (0,2), Pb (0,1), Sb (0,2), Se (0,2), Sn (0,2), Te (0,1) e Zn (0,5). A exatidão foi avaliada pela análise dos seguintes materiais de referência certificados: BAM-M381, BAM-M382, BAM-M383, BAM-M384 (*Pure Copper*, BAM; *Federal Institute for Materials Research and Testing*) e NIST 495, NIST 496, NIST 457 (*National Institute of Standards and Technology*) sendo que a maioria das recuperações obtidas foram entre 80 e 120% e os %RSD menores que 10% (Se < 20%). O efeito de matriz foi avaliado através das técnicas de calibração: calibração externa com padrões internos, calibração com adição de analito e calibração com uso dos CRMs e não houve diferença significativa dos resultados. A técnica DC-ARC OES foi empregada para comparação dos resultados. A avaliação dos resultados das amostras reais de bobinas foi feita por meio de ensaios interlaboratoriais e do critério *z score*. Por este critério, a maioria dos resultados obtidos foram considerados excelentes. Pode-se concluir que o método proposto, empregando ICP-MS, é adequado para determinação multielementar destes elementos na rotina de controle do processo de produção de cobre eletrolítico.

Palavras-chave: 1. Cobre eletrolítico; 2. Impurezas em cobre eletrolítico; 3. DC- ARC OES; 4. ICP-MS

ABSTRACT

The determination of impurities in electrolytic copper in the range of $\mu\text{g g}^{-1}$ and sub $\mu\text{g g}^{-1}$, is very important to characterize the high-purity copper (99.99%). Their physical and chemical properties as malleability, thermal and electrical conductivity are essential in industrial applications in the sectors of electricity and electronics. Metals and metalloids as Ag, As, Bi, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te and Zn modify these properties deteriorate its malleability and conductivity. The inductively coupled plasma mass spectrometry, (ICP-MS) has been widely used for elemental determination in industrial samples, due to its characteristics, mainly related to the multielement capability, high speed and sensitivity. The main disadvantages of the technique are isobaric and polyatomic interferences, beyond those related to the matrix. This study aimed to establish a validated analytical procedure for the determination of contaminant elements by ICP-MS in samples of electrolytic copper, to ensure the limits of quantification required for certification of copper. The instrument was operated in standard and CCT modes (collision cell using 1.0% (v / v) NH_3 in He balance) with automatic switching. Samples and certified reference materials were digested in triplicate, using a block heater following the procedure: 10 ± 1 mg of sample with 2 mL of HNO_3 1:1 (v / v) at 70°C . The final dilution was 5000x, which helps to minimize the matrix effects from the high concentration of copper ions ($\sim 200 \mu\text{g g}^{-1}$). Isotopes selected in the normal operation of the equipment were: ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{68}Zn , ^{75}As , ^{107}Ag , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{128}Te , ^{208}Pb and ^{209}Bi , and for the mode with the collision cell were: ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{77}Se and ^{78}Se . The linear range studied was from 0.01 to 2 ng g^{-1} . The limits of quantification ($\mu\text{g g}^{-1}$ in copper) were: Ag (0.05), As (0.2), Bi (0.05), Co (0.1), Cr (0.2), Fe (0.5), Mn (0.2), Ni (0.2), Pb (0.1), Sb (0.2), Sn (0.2), Te (0.1) and Zn (0.5). The accuracy was confirmed by analyzing of the followings certified reference materials: BAM-M381, M382, BAM, BAM-M383, M384-BAM (Pure Copper, BAM Federal Institute for Materials Research and Testing) and NIST 495, NIST 496, NIST 457 (National Institute of Standards and Technology) and the majority of the recoveries obtained were between 80% and 120% and RSD less than 10% (Se <20%). The matrix effect was evaluated with various techniques of calibration, such as external calibration with internal standards, analyte addition calibration and calibration using the CRMs and there was no significant difference in the results. The DC-ARC OES technique used for analysis of impurities in the copper for more than twenty years was used to compare the results. The evaluation of the results of real samples of coils was made by means of interlaboratories tests and the criterion z score. By this criterion, most of the ICP-MS results were excellent. It can be concluded that the proposed method, using ICP-MS, is proper for multielement determination of these elements in the routine control of the production process of electrolytic copper.

Keywords: 1. Electrolytic copper; 2. Impurities in electrolytic copper, 3. DC-ARC OES 4. ICP-MS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sistema ICP-MS.....	20
Figura 2 – Sistemas de introdução de amostra no ICP-MS.....	20
Figura 3 – Sistema ETV-ICP-MS.....	21
Figura 4 – Efeito da temperatura do plasma na população de íons.....	24
Figura 5 – Processos que ocorrem no plasma.....	25
Figura 6 – Extração dos íons [.....	26
Figura 7 – Célula de reação e colisão (DRC).....	28
Figura 8 – Analisador de massas quadrupolar.....	29
Figura 9 – Analisador de massas de alta resolução.....	30
Figura 10 – DC-ARC OES TJA AtomComp 2000.....	41
Figura 11 – Fonte de plasma do DC-ARC OES.....	42
Figura 12 – Arco do DC-ARC OES.....	42
Figura 13 – Estudo do tempo de volatilização do ferro.....	43
Figura 14 – Sistema óptico do DC-ARC OES.....	43
Figura 15 – ICP-MS Thermo XSeries II.....	45
Figura 16 – Componentes do ICP-MS Thermo XSeries II.....	45
Figura 17 – Bloco aquecedor Hotblock ^R SC 100.....	46
Figura 18 – CRM BAM-M384.....	48
Figura 19 – CRM NBS-IV.....	48
Figura 20 – Vergalhão de 8 mm (bobina).....	49
Figura 21 – Amostra de bobina espatulada e puncionada.....	49
Figura 22 – Furadeira empregada para retirada de cavacos nas amostras de cone.....	49
Figura 23 – Amostra de cone com os cavacos.....	49
Figura 24 – Skimmer antes da limpeza com uso contínuo durante uma semana.....	54
Figura 25 – Skimmer depois da limpeza com uso contínuo durante uma semana.....	55
Figura 26 – Danos causados por íons de cobre no skimmer com uso contínuo durante aproximadamente 1 mês.....	56
Figura 27 – Skimmer novo.....	56
Figura 28 – Resultados obtidos com diferentes massas do CRM BAM-M382.....	57
Figura 29 – Percentual de variação dos padrões internos para um período de 24 h.....	58
Figura 30 – Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M381 empregando a técnica ICP-MS.....	62
Figura 31 – Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M381 empregando a técnica DC-ARC OES.....	62
Figura 32 – Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M382 empregando a técnica ICP-MS.....	65
Figura 33 – Percentuais de recuperação dos analitos da amostra RM BAM-M382 empregando a técnica DC-ARC OES.....	65
Figura 34 – Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M383 empregando a técnica ICP-MS.....	67
Figura 35 – Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M383 empregando a técnica DC-ARC OES.....	67
Figura 36 – Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M384 empregando a técnica ICP-MS.....	69
Figura 37 – Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M384 empregando a técnica DC-ARC OES.....	69
Figura 38 – Percentuais de recuperação dos analitos da amostra NBS-II (NIST 495) (DC-ARC OES Caraíba).....	70
Figura 39 – Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-II (NIST 495) para a técnica ICP-MS-Caraíba.....	71
Figura 40 – Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-II (NIST 495) para a técnica ICP-MS-Thermo.....	71
Figura 41 – Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-III (NIST 496) para técnica DC-ARC OES Caraíba.....	72
Figura 42 – Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-III (NIST 496) para a técnica ICP-MS-Caraíba.....	73

Figura 43 – Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-III (NIST 496) para a técnica ICP-MS-Thermo.	73
Figura 44 – Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-IV (NIST 457) para técnica DC-ARC OES Caraíba.....	74
Figura 45 – Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-IV (NIST 457) para a técnica ICP-MS-Caraíba.....	75
Figura 46 – Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-IV (NIST 457) para a técnica ICP-MS-Thermo.	76
Figura 47 – Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 1.	78
Figura 48 – Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 2.	80
Figura 49 – Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 3.	82
Figura 50 – Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 579488.....	84
Figura 51 – Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 579460.....	86
Figura 52 – Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 579463.....	88
Figura 53 – Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 579466.....	90
Figura 54 – Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 580364.....	92
Figura 55 – Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 580365.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações e valores típicos do cátodo	17
Tabela 2 – Fontes de ionização usadas em Espectrometria de	19
Tabela 3 – Trabalhos mais relevantes da literatura para determinação de impurezas em cobre eletrolítico, ligas de cobre e materiais de alta pureza por espectrometria de massas e outras técnicas instrumentais.	39
Tabela 4 – Parâmetros operacionais do DC-ARC OES	44
Tabela 5 – Linhas espectrais de emissão	44
Tabela 6 – Parâmetros operacionais do ICP-MS	46
Tabela 7 – Etapas do programa do micro-ondas ETHOS1	47
Tabela 8 – Determinação de ferro no CRM NBS-IV	52
Tabela 9 – Limites de detecção e quantificação no cobre	59
Tabela 10 – Resultados obtidos para o CRM BAM-M381	61
Tabela 11 – Resultados obtidos para o CRM BAM-M382	64
Tabela 12 – Resultados obtidos para o CRM BAM-M383	66
Tabela 13 – Resultados obtidos para o CRM BAM-M384	68
Tabela 14 – Resultados obtidos para a amostra CRM NBS-II (NIST 495)	70
Tabela 15 – Resultados obtidos para a amostra CRM NBS-III (NIST 496)	72
Tabela 16 – Resultados obtidos para a amostra CRM NBS-IV (NIST 457)	74
Tabela 17 – Resultados obtidos para a amostra Bobina 1.	77
Tabela 18 – Resultados obtidos para a Bobina 2.....	79
Tabela 19 – Resultados obtidos para a Bobina 3.....	81
Tabela 20 – Resultados obtidos para a Bobina 579448	83
Tabela 21 – Resultados obtidos para a Bobina 579460	85
Tabela 22 – Resultados obtidos para a Bobina 579463	87
Tabela 23 – Resultados obtidos para a Bobina 579466	89
Tabela 24 – Resultados obtidos para a Bobina 580364	91
Tabela 25 – Resultados obtidos para a Bobina 580365.....	93
Tabela 26 – Totalização dos resultados excelentes encontrados pelos Lab.1, Lab.2, Lab.3 e Lab.4 para as amostras de bobinas.....	95
Tabela 27 – Resultados obtidos para o Cone (05/10/11 09:00h) empregando diferentes técnicas de calibração.	96
Tabela 28 – Resultados obtidos para o Cone (18/10/11 07:30h) empregando diferentes técnicas de calibração.	96

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- **CID:** do inglês *Charge Injection Device*
- **CCQM:** Consultative committee for amount of substance metrology in chemistry
- **CCT:** Célula de colisão, do inglês *Collision Cell Technology*
- **CRM:** Material de referência certificado, do inglês *Certified Reference Materials*
- **CS FAAS:** Espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua, do inglês *flame atomic absorption spectrometry with a continuum source*
- **DC ARC OES:** Espectrometria de emissão óptica com arco de corrente direta, do inglês *Direct Current Arc Optical Emission Spectrometry*
- **ED-ID-ICP-MS:** *Electrolytic Dissolution and Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- **ETAAS:** *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*
- **ETV-ICP-MS:** *Electrothermal Vaporization inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- **FI-ICP-MS:** *Flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- **GD-MS:** *Glow Discharge Mass Spectrometry*
- **GD OES:** *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*
- **HG-AAS:** *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*
- **HR-ICP-MS:** *High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- **LA-ICP-MS:** *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- **LME:** Bolsa de metais de Londres, do inglês *London Metals Exchange*
- **ICP-MS:** Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- **ICP OES:** Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
- **LOD:** Limite de Detecção, do inglês *Limit Of Detection*
- **LOQ:** Limite de Quantificação, do inglês *Limit Of Quantification*
- **MAS:** Molecular absorption spectrometry
- **NAA:** *Neutron Activation Analysis*
- **PAA:** *Photons Activation Analysis with High-Energy*
- **PFA:** do inglês *Perfluoroalkoxy*
- **spark OES:** do inglês *Spark Optical Emission Spectrometry*
- **RSD:** desvio padrão relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*
- **SD:** Desvio padrão, do inglês *Standard Deviation*
- **XRFS:** *Synchrotron X-Ray Fluorescence Spectrometry*

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	11
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	11
SUMÁRIO.....	12
1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1.REFINO E IMPUREZAS PRESENTES NO COBRE ELETROLÍTICO.....	14
1.2.TÉCNICAS DE ANÁLISE UTILIZADAS	17
1.2.1 Espectrometria de massas	18
1.2.2 Fundamentos da técnica	18
1.2.3 Fontes de ionização	19
1.2.4 Instrumentação para ICP-MS.....	20
1.2.5 Interferências.....	31
2. PROPOSTA DE TRABALHO	40
3. PARTE EXPERIMENTAL	41
3.1.INSTRUMENTAÇÃO	41
3.1.1 Espectrômetro de emissão óptica com arco de corrente direta.....	41
3.1.2 Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	45
3.1.3 Bloco aquecedor <i>Hotblock</i> ^R SC 100.....	46
3.1.4 Digestor de micro-ondas	46
3.2.REAGENTES E SOLUÇÕES	47
3.3.AMOSTRAS	47
3.3.1 Materiais de referência certificados BAM	48
3.3.2 Materiais de referência certificados – NIST	48
3.3.3 Bobinas.....	48
3.3.4 Cone.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1. SELEÇÃO DE ISÓTOPOS	50
4.2. EMPREGO DA CÉLULA DE COLISÃO.....	51
4.3. OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS	52
4.4. TIPOS DE CONE E SKIMMER E PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA.....	53
4.5. ESTRATÉGIAS DE PREPARO DE AMOSTRAS	55
4.6. PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO	59
4.7. APLICAÇÃO EM MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS E AMOSTRAS REAIS.....	60
5. CONCLUSÕES.....	97
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

1. INTRODUÇÃO

A procura por metais valiosos se iniciou quando o homem primitivo aprendeu a moldar utensílios e armas a partir de fragmentos de cobre por volta do ano 6000 A.C. A civilização Egípcia foi a primeira a utilizar o cobre para o seu desenvolvimento. Foram encontradas provas de exploração de minas na península do Sinai que remontam ao ano 3800 A.C., inclusive com indícios de refino deste metal [PROCOBRE, 2011].

O cobre apresenta quatro estados de oxidação: metálico (Cu^0), íon cuproso (Cu^+), íon cúprico (Cu^{++}) e íon trivalente (Cu^{+++}). Sua abundância isotópica natural é de 69,17% para o ^{63}Cu e 30,83% para o ^{65}Cu . Os principais minérios de cobre na forma de óxidos são: malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), azurita ($2\text{Cu}(\text{CO}_3) \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), cuprita (Cu_2O), atacamita (CuCl_2) e brocantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$). Os principais na forma de sulfetos são: calcocita (Cu_2S), calcopirita (CuFeS_2), covelita (CuS) e bornita ($\text{FeS}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$) [DE CAPITANI, 2002]. Esses minérios têm que ser concentrados, para elevar o teor de cobre até um valor que permita que sua produção industrial se torne economicamente viável. Os minérios sulfetados são britados, moídos e, em seguida, passam por um processo físico-químico denominado flotação, que concentra o cobre para aproximadamente 30% (denominado concentrado de cobre), enquanto os minérios oxidados passam por um processo de lixiviação porque não podem ser concentrados por flotação. Os macroconstituintes do concentrado de cobre são: Cu: 28 - 40%; SiO_2 : 4 - 16%; Fe: 15 - 20% e S: 25 - 33%. Outras impurezas presentes em menor quantidade são: CaO: 0,2 - 2 %; MgO: 0,20- 2 %; As: 0,02 - 0,2%; Pb: 0,005 - 1%; Zn: 0,005 - 1%, etc. O concentrado de cobre é utilizado como matéria prima para produção do metal.

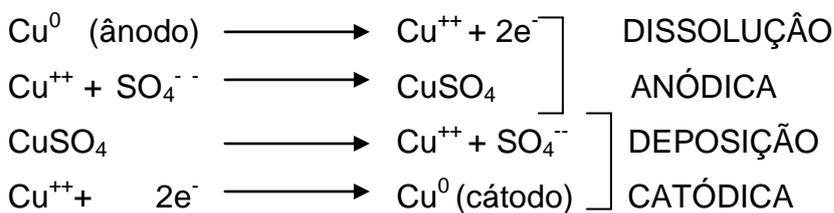
Para obtenção do cobre de alta pureza (99,995%), o concentrado obtido a partir de minérios sulfetados é fundido e depois passa por um processo de eletrorefino. Para o concentrado proveniente de minérios oxidados, o processo é a lixiviação, extração por solvente e refino eletrolítico [BRAVO, 1996].

O refino por eletrólise, também chamado eletrorefino ou ainda refino eletrolítico é o processo empregado pela Empresa Caraíba Metais para remoção de impurezas do ânodo de cobre, que é o produto final da etapa de fundição do

concentrado. O cobre obtido no ânodo (~99,5%) também é chamado de cobre refinado a fogo ou cobre RAF.

1.1. REFINO E IMPUREZAS PRESENTES NO COBRE ELETROLÍTICO

O processo de refino eletrolítico é realizado em células contendo uma solução acidificada de sulfato de cobre (eletrólito). O cobre impuro (ânodo) é o eletrodo positivo e um cátodo de cobre puro (chapa de partida) é o eletrodo negativo. A aplicação de um potencial elétrico entre estes eletrodos imersos no eletrólito resulta nas seguintes reações:



No eletrorefino, as impurezas se comportam conforme a posição dos respectivos elementos na escala eletroquímica, de forma que os metais mais eletropositivos que o cobre (menos nobres) tendem a ficar em solução e os mais eletropositivos (mais nobres) não se dissolvem, indo constituir o que se chama de “lama anódica”, que sedimenta no fundo da célula à medida que o ânodo é consumido. De acordo com seu comportamento em relação ao eletrólito, as impurezas contidas no ânodo são divididas em três grupos [BRAVO, 1996]:

(I) Insolúveis ou pouco solúveis (Au, Ag, Pd, Pt, S, Se e Te). O ouro, paládio e platina não se dissolvem no eletrólito de sulfato de cobre e precipitam, não se mantendo em suspensão e nem depositando no cátodo. A prata se dissolve do ânodo até certa quantidade, mas é precipitada como AgCl devido a pequenas quantidades de NaCl dissolvidas no eletrólito ou a presença de HCl adicionado no mesmo. O restante não se dissolve, precipitando-se combinado com outros metais. Esses metais, sendo mais nobres que o cobre, não se depositam no cátodo porque necessitariam de uma voltagem superior para isso. A presença dos mesmos no cátodo vai ser devida à oclusão de pequenas quantidades de resíduos anódicos. Selênio e Telúrio encontram-se no ânodo combinados com prata e ouro formando teluretos e selenetos. Não havendo quantidade suficiente de prata para combinar-se com estes elementos, eles irão se combinar com o cobre (ex. Cu₂Se). O enxofre

normalmente aparece junto ao cobre formando sulfetos. Os compostos de Se e Te não se dissolvem eletroliticamente no eletrólito e precipitam da mesma forma que os metais nobres na forma de lama anódica.

(II) Solúveis, mas que precipitam com o tempo (Pb e Sn). Chumbo e estanho são dissolvidos do ânodo mas combinam-se com os íons SO_4^{2-} formando sulfatos insolúveis no eletrólito, como PbSO_4 e $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$.

(III) Solúveis (As, Bi, Ni, Sb, Co e Fe). Todos estes metais, sendo menos nobres que o cobre, se dissolvem eletroliticamente no ânodo, juntamente com o cobre. Eles tendem a se manter no eletrólito e aumentar sua concentração no mesmo, provocando eventuais contaminações do cátodo principalmente por oclusão nos poros do depósito catódico, codeposição eletrolítica ou precipitação direta de arsenatos. Para evitar que ocorra esta contaminação, uma parte do eletrólito é retirada continuamente do circuito para tratamento, visando a redução das impurezas.

As impurezas contidas no cobre se manifestam da seguinte maneira em suas propriedades físicas e químicas [BRAVO, 1996]: a) todas as impurezas reduzem a condutividade elétrica do cobre, a partir de determinados níveis; b) o efeito que uma impureza em particular tem sobre as propriedades condutoras do cobre, depende se entra ou não em solução sólida ou, se forma ou não óxidos estáveis, quando o oxigênio está presente; c) várias impurezas presentes simultaneamente têm um efeito acumulativo muito mais danoso nas propriedades. A formação de óxidos que precipitam faz com que a resistividade aumente [POPS, 1995], [POPS,1997] .

Em resumo, as impurezas no cobre podem ser classificadas conforme seus efeitos nocivos nas propriedades condutoras, na qualidade superficial e no processamento de acordo com os seguintes grupos: (a) efeito menor para os elementos Cr, Fe, Sn, P, Si e Ag; (b) efeito nocivo para Pb, As e Sb; (c) com efeito grave para Bi, Te e Se. Os efeitos individuais dos elementos são resumidamente relatados a seguir:

- ✓ S, Se e Te: Formam os compostos Cu_2S , Cu_2Se e Cu_2Te e prejudicam as propriedades mecânicas do cobre. A presença de enxofre em excesso ($> 10 \mu\text{g g}^{-1}$) provoca o levantamento da superfície, porosidade, trincas e fissuras quando trabalhado mecanicamente. Selênio e telúrio, apenas com

o aumento de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ provocam uma variação de 40 – 60 mm no alongamento espiral (teste físico para avaliar a ductibilidade do cobre).

- ✓ Bi: É praticamente insolúvel no cobre. É especialmente danoso porque ele ocorre na forma de filmes nos contornos dos retículos da ligação metálica o que torna o cobre quebradiço em quantidades superiores a $10 \mu\text{g g}^{-1}$.
- ✓ As: É solúvel no cobre e não forma óxidos estáveis. Na faixa de 1.000 a 10.000 $\mu\text{g g}^{-1}$ aumenta a densidade, a resistência mecânica e a maleabilidade do cobre, mas afeta enormemente a condutividade elétrica em concentrações superiores a $1 \mu\text{g g}^{-1}$.
- ✓ Pb: Com o oxigênio sempre presente, forma óxido de chumbo, precipitando-se e ficando inerte. Em pequenas quantidades não prejudica as propriedades mecânicas e inclusive pode ser adicionado ao cobre para melhorar estas propriedades. Teores acima de $15 \mu\text{g g}^{-1}$ influenciam a condutividade elétrica e a partir de $400 \mu\text{g g}^{-1}$ tornam o cobre quebradiço.
- ✓ Ag: Forma os compostos Ag_2Se e Ag_2Te , tendo efeito direto na condutividade elétrica.
- ✓ Sb: Influencia a condutividade elétrica acima de $1 \mu\text{g g}^{-1}$.
- ✓ Ni: Fica como solução sólida e não forma óxidos estáveis. Afeta a condutividade elétrica.
- ✓ Fe: Não tem influência significativa nas propriedades mecânicas do cobre, mas diminui a condutividade elétrica. Apresenta-se como inclusões por contaminação durante a fusão e o processo de laminação.
- ✓ Zn: Forma óxidos inertes na presença de oxigênio. Diminui a condutividade e a ductibilidade em concentrações superiores a $3 \mu\text{g g}^{-1}$.
- ✓ O_2 : Devido sua insolubilidade no cobre, se apresenta na forma de Cu_2O e forma um eutético com o cobre metálico, dissolvendo-se no metal líquido e baixando seu ponto de fusão. Deve-se manter níveis de oxigênio estáveis, porque ele afeta diretamente a ductibilidade do cobre. Um teor de oxigênio acima de $600 \mu\text{g g}^{-1}$ contém óxidos cuprosos suficientes para provocar rompimentos no processo de trefilação (transformação em fios). O Cu_2O diminui a resistência mecânica e torna o cobre quebradiço. Em pequenas quantidades favorece a condutividade elétrica e auxilia a formação de

óxidos de Fe e Pb que são insolúveis, provocando sua precipitação e deixando-os inertes.

- ✓ Mn: Aumenta a resistência à ruptura (tenacidade) e a dureza do cobre.

Assim, pode-se concluir que a presença de impurezas, mesmo em concentrações de parte por milhão ou parte por bilhão, afeta em maior ou menor grau de intensidade a condutividade elétrica do cobre [BRAVO, 1996]. As especificações das impurezas para o cátodo CBM (cobre qualidade Caraíba Metais registrado na bolsa de metais de Londres – LME) e sua composição típica estão descritas na Tabela 1. O O₂ e o S são determinados por analisadores da LECO^R, que utilizam aquecimento com eletrodos para fundir as amostras e quantificar o O₂ e o S nos gases (CO e SO₂) com detecção por célula de infravermelho.

Tabela 1-Especificações e valores típicos do cátodo CBM [ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA ET-05]

Elemento	Especificação Cátodo CBM ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor típico ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Ag	≤ 12	9,0
As	≤ 3	1,2
Bi	$\leq 0,5$	0,20
Co	≤ 1	< 0,5
Cr	≤ 1	< 0,2
Fe	≤ 5	2,8
Mn	≤ 1	< 0,1
O ₂	≤ 450	240 - 350
Ni	≤ 5	< 5,0
Pb	≤ 1	0,30
S	$\leq 10,0$	7,00
Sb	≤ 1	0,20
Se	≤ 1	0,25
Sn	≤ 1	< 0,2
Te	≤ 1	0,20
Zn	$\leq 1,5$	< 1,0

1.2. TÉCNICAS DE ANÁLISE UTILIZADAS

As técnicas analíticas utilizadas na determinação das impurezas do cobre eletrolítico nas amostras e materiais de referência certificados foram a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a espectrometria de emissão óptica com arco de corrente direta (DC ARC OES).

1.2.1 Espectrometria de massas

A espectrometria de massas é uma técnica analítica instrumental que permite separar espécies iônicas com base em suas razões massa-carga (m/z). É possível utilizá-la tanto em análise qualitativa para identificação do espectro de massas, como em análise quantitativa por gerar sinais analíticos proporcionais à concentração das espécies presentes na amostra. É uma técnica de grande sensibilidade, podendo detectar espécies até níveis de pg g^{-1} . Pode ser considerada uma técnica universal, servindo para analisar misturas de substâncias sólidas, líquidas e gasosas. Os espectros gerados durante as análises são obtidos de forma rápida, facilitando sua aplicação no controle de processos em tempo real (analisadores em linha).

A espectrometria de massas pode ser utilizada na obtenção de informações sobre estrutura, energias de ligação, cinética, físico-química e quântica em amostras orgânicas. Nas análises inorgânicas, sua capacidade de detecção de isótopos possibilita a determinação da composição elementar e isotópica (ICP-MS). A determinação da composição isotópica é uma importante ferramenta de pesquisa nas áreas clínica, geoquímica, geocronológica, paleoambiental, hidrológica, agrônômica, ambiental e de alimentos [GINÉ-ROSIAS, 1999].

1.2.2 Fundamentos da técnica

A espectrometria de massas se originou a partir do experimento desenvolvido por J.J. Thomson com raios catódicos em 1912. Neste experimento, os átomos do gás Neon foram ionizados e acelerados através de um cátodo oco, sob a ação de um campo magnético e de um campo elétrico, fazendo com que os íons se dispersassem, descrevendo trajetórias separadas que, ao atingir uma tela fosforescente, produziram duas parábolas, correspondentes aos isótopos do Ne. Para ser utilizado na espectrometria de massas como método analítico é preciso ter uma fonte de energia para gerar íons, um sistema para transportar eficientemente estes íons para o espectrômetro, onde serão separados e enviados ao detector. Para conduzir os íons, o percurso livre médio deve ser suficientemente longo para que estes alcancem o detector sem que haja colisões, o que causaria perda e/ou transformação dos íons. O percurso livre médio depende do tamanho dos íons e da temperatura e é inversamente proporcional ao vácuo no meio. Por exemplo, percursos livres de 2,5; 25 e 250 mm são obtidos sob vácuos de 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6}

mbar, respectivamente. O transporte dos íons ocorre em trajetórias dependentes de sua razão massa/carga e pela ação de campo elétrico e/ou magnético [GINÉ-ROSIAS, 1999].

1.2.3 Fontes de ionização

As medidas na espectrometria de massas são realizadas com partículas carregadas porque é mais fácil controlar o movimento e a direção dos íons pela aplicação de forças elétricas e magnéticas e, portanto, promover sua separação e detecção. A função de uma fonte de íons é converter as moléculas ou átomos da amostra em espécies iônicas em fase gasosa. Na Tabela 2 são mostradas as principais fontes de ionização utilizadas na espectrometria de massas [DASS,C., 2007]. O plasma formado por acoplamento indutivo (*Inductively Coupled Plasma – ICP*) é uma das fontes de ionização mais utilizadas em acoplamentos com espectrômetros de massas e será descrito detalhadamente no item 2.4.2.

Tabela 2 -Fontes de ionização usadas em Espectrometria de Massas. Adaptado de DASS, C.2007.

Ionização atômica	Ionização molecular		
	Fase amostra	Modo	Pressão ^a
Ionização térmica	Gasosa	Ionização por impacto eletrônico (EI)	HV
Ionização com fonte Centelha (Spark)		Ionização química (CI)	IV
Descarga luminescente (Glow Discharge - GD)		Fotoionização (PI)	HV
Plasma com acoplamento indutivo (ICP)		Ionização de campo	HV
Ionização por ressonância		Ionização por bombardeamento com átomos metaestáveis	HV
	Solução	Termospray	LV
		Fotoionização à pressão atmosférica (APPI)	AP
		Ionização química à pressão atmosférica (APCI)	AP
		Eletronspray (ES)	AP
	Sólida	Ionização por dessorção com plasma (PD)	HV
		Ionização por dessorção de campo (FD)	HV
		Espectrometria de massa com íon secundário	HV
		Ionização por bombardeamento com átomos rápidos	HV
		Ionização/dessorção de matriz assistida por laser (MALDI)	HV

^a HV, high vacuum; IV, intermediate vacuum; LV, low vacuum; AP, atmospheric pressure.

1.2.4 Instrumentação para ICP-MS

Os componentes do espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado são os seguintes: sistema de introdução de amostras, a tocha como fonte de íons, interface (sistema para extração e focalização dos íons, composto de cone de amostragem, cone de separação ou *skimmer* e lentes iônicas), analisador de massas (quadrupolo) e sistema de detecção de íons (Figura 1). Estes componentes estão descritos a seguir.

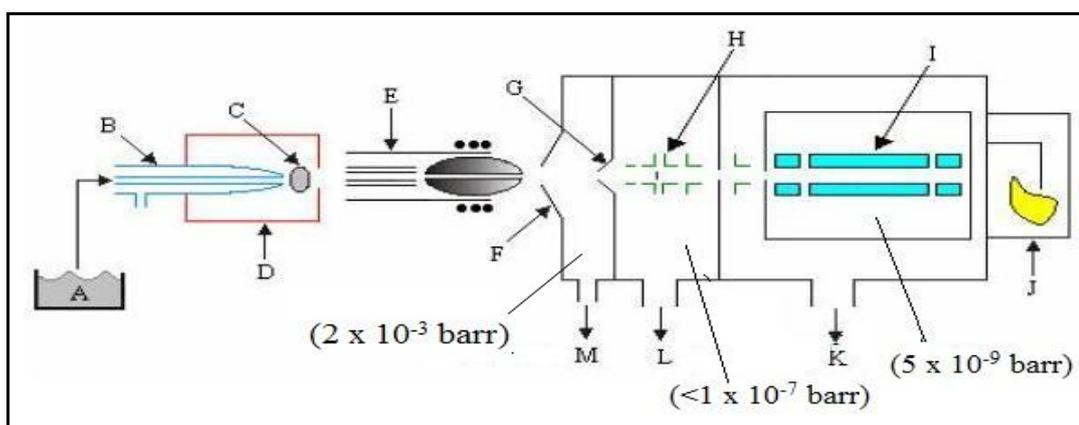


Figura 1 - Sistema ICP-MS. Onde: A (solução da amostra); B (nebulizador); C (aerossol); D (câmara de nebulização); E (tocha do ICP); F (cone de amostragem); G (cone skimmer); H (lentes iônicas); I (analisador de massas); J (sistema de detecção); K e L (bombas de vácuo turbo-molecular) e M (bomba de vácuo mecânica) [SANTOS, 2007].

Sistemas de introdução de amostras

A introdução de amostras em uma fonte de plasma pode ser feita no estado sólido, líquido ou gasoso, utilizando-se diferentes procedimentos, conforme mostrado na Figura 2.

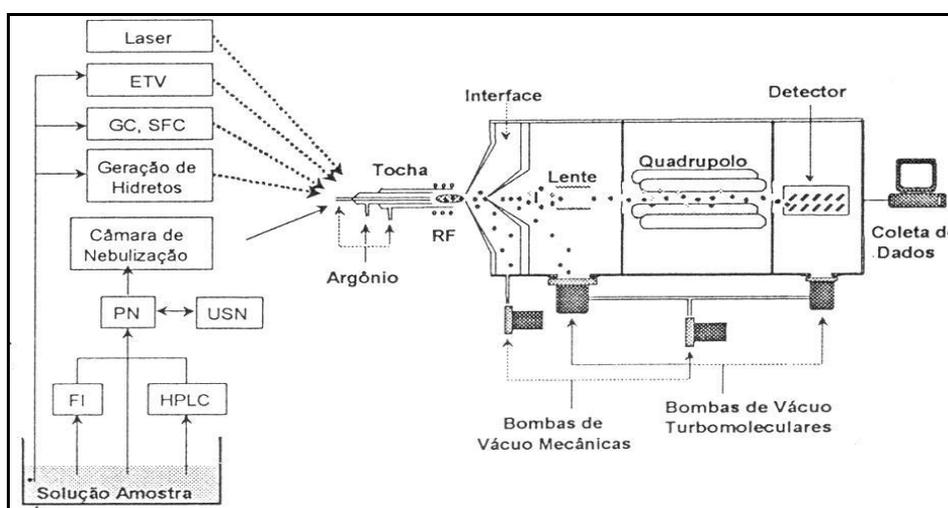


Figura 2 - Sistemas de introdução de amostra no ICP-MS [CURTIUS, 2008].

A forma mais utilizada é a introdução de amostras líquidas porque apresenta vantagens de homogeneidade, facilidade de manipulação e disponibilidade de soluções padrão para calibração. O sistema de introdução convencional é formado por uma bomba peristáltica, um nebulizador pneumático e uma câmara de nebulização. As desvantagens da nebulização pneumática (PN) são: (I) baixa eficiência, sendo que apenas 1-2% da amostra chega ao plasma; (II) sólidos totais dissolvidos limitados a 0,2-2% (m v^{-1}); (III) dependência das propriedades físico-químicas da solução (viscosidade, tensão superficial etc.); (IV) orgânicos solúveis em água limitados a 20% (m v^{-1}), devido à instabilidade ou extinção do plasma e depósitos de carbono nos cones e lentes, embora favoreça a ionização de alguns analitos como Hg e Se. A solução é utilizar câmaras resfriadas, fluxo de oxigênio, outros nebulizadores ou sistemas de introdução (FI-sistemas por injeção em fluxo, USN-nebulizador ultrassônico, ETV-vaporização eletrotérmica, MCN-nebulizador microconcêntrico, etc.). Os sistemas de nebulização também podem ser acoplados a unidades de dessolvatação para separar o solvente, com o objetivo de aumentar a eficiência de transporte da solução da amostra ou para evitar problemas de efeitos de matriz e interferências. Outra forma é a introdução direta (sem utilizar câmara de nebulização) de amostras líquidas no plasma, por meio de um nebulizador de injeção direta (DIN) ou nebulizador de injeção direta de alta eficiência (DIHEN) [MCLEAN, 1998].

A vaporização eletrotérmica (ETV – *Electrothermal Vaporization*) acoplada ao ICP-MS (ETV-ICP-MS) foi realizada pela primeira vez por Gray e Date no início da década de 80 [GRAY, 1980]. O processo de vaporização é realizado em uma câmara com aquecimento resistivo. A câmara tem uma conexão para o acoplamento com a tocha do ICP, uma abertura para introdução da amostra e entradas para o gás de arraste e gases de proteção externo e interno (Figura 3).

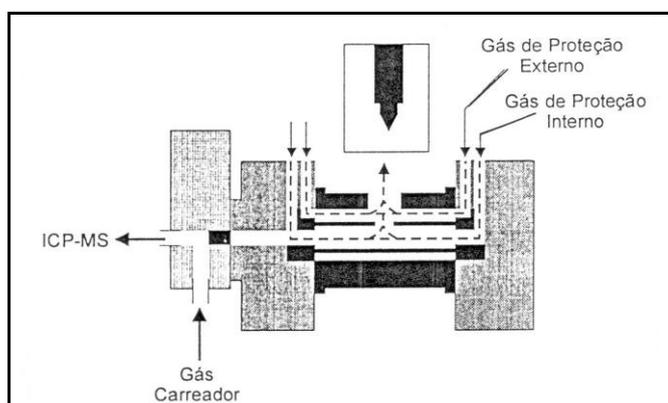


Figura 3 - Sistema ETV-ICP-MS [MAIA, 2008].

Após a introdução de uma pequena quantidade de amostra no interior da câmara, são programados os seguintes estágios de aquecimento:

- ✓ Secagem: remoção do solvente (água, ácidos, solventes orgânicos)
- ✓ Pirólise: remoção da matriz da amostra (água de hidratação, ácidos residuais, componentes voláteis da matriz)
- ✓ Vaporização: decomposição de sais e volatilização dos analitos
- ✓ Limpeza: remoção de componentes residuais da matriz e remoção de analitos residuais.

As vantagens da ETV-ICP-MS em relação à nebulização pneumática são: melhor eficiência de transporte (20-80%); maior sensibilidade; pequena quantidade de amostra; eliminação do solvente e separação da matriz (redução de interferências espectrais); limite de detecção 10 a 100 vezes melhor; possibilidade de análise de amostras com alto conteúdo de material orgânico e sólidos dissolvidos; análise de suspensões e sólidos e determinações de razões isotópicas. As desvantagens são: sinal transiente que restringe o número de elementos determinados (em geral até 6 elementos), pior precisão e não eliminação de interferências causadas por íons poliatômicos com C. O uso de modificadores químicos (substâncias que têm como finalidade estabilizar termicamente o analito) permitem o uso de temperaturas de pirólise mais altas (favorecendo os elementos voláteis), melhor separação do analito da matriz, melhor sensibilidade e análise de amostras com matriz complexa. Os efeitos de perdas no transporte do analito do ETV para o plasma e perda da linearidade da curva de calibração podem ser minimizados pela adição de um carreador (sal que aumenta a eficiência de transporte por co-vaporização com o analito). As estratégias de calibração utilizadas em ETV-ICP-MS são a calibração externa, adição do analito e diluição isotópica (medida da razão das intensidades de dois isótopos do analito) [MAIA, 2008].

A ablação por laser (*LA-Laser Ablation*) é um sistema de amostragem de sólidos que utiliza um laser para arrancar partículas da amostra. O acoplamento do LA ao ICP-MS (LA-ICP-MS) tem numerosas aplicações em amostras inorgânicas condutoras, não condutoras e compostos orgânicos. O sistema acoplado utiliza argônio para transportar o material na forma de aerossol seco diretamente para a tocha do plasma. Algumas considerações podem ser feitas sobre o LA-ICP-MS: consiste em uma boa ferramenta para análise qualitativa e quantitativa (RSD < 10%);

possui uma boa resolução espacial (lateral e vertical: μm a nm); requer pouco manuseio da amostra; entretanto possui dificuldades na calibração (ajuste de matriz, padrões sintéticos, auxílio de nebulização); existem problemas de transporte do vapor da amostra; sofre a influência de diversos fatores (tipo de gás, composição da amostra, estado físico da amostra, comprimento); mas, o emprego de laser com menor duração de pulso (fentolaser) tem maior sensibilidade, redução de efeitos de fracionamento, cratera mais uniforme e RSD menor; consiste em uma técnica promissora para investigar a distribuição de elementos nos materiais (biológico, cerâmico, vítreo, polimérico etc.); é uma técnica promissora para pesquisa em proteômica e medicina. O uso da técnica tende a crescer, sendo que as mais recentes inovações são os sistemas compactos com laser robustos e com tempo de pulso muito curto [POZEBON, 2008].

O plasma com acoplamento indutivo como fonte de íons

O plasma é um gás parcialmente ionizado contendo, moléculas, radicais, átomos, íons e elétrons livres. Existem duas formas de transferência de energia no plasma, a radiativa (emissão, absorção e fluorescência) e a não radiativa (colisão), sendo esta a de maior interesse para a espectrometria de massas. Em 1978, Houk e Fassel [HOUK, 1980] fizeram a primeira medida de íons produzidos em um ICP. Em 1980, Gray e Date [DATE, 1989] iniciaram o desenvolvimento do ICP-MS e em 1982 a SCIEX lançou o primeiro ICP-MS comercial, o ELAN 250.

A ionização no plasma acontece sob pressão atmosférica com energia de 15,7 eV, que é suficiente para dessolvatar e ionizar a maioria dos elementos (> 90%) em solução. Algumas exceções são As (52%), Se (33%), S (14%), e F ($9 \cdot 10^{-4}\%$), Cl (0,9%), Br (5%), I (29%), Te (65%), P (33%), Sb (78%), Zn (75%), Hg (38%), Au (51%), Pt (62%) etc. [MARCHI, 2012]. No plasma predominam íons positivos e uma pequena população de íons de dupla carga (1 a 2% para Ba, no pior caso) e óxidos. Os íons que são formados no plasma de argônio têm energia na faixa de 2 a 10 eV [CURTIUS, 2008]. Alguns dos íons típicos do espectro de fundo são de N_2 , NO^+ e O_2^+ . No plasma formado utilizando gás argônio, estão presentes as espécies Ar^+ , Ar_2^+ e ArH^+ e considerando-se a água completamente dissociada, existe a contribuição dos íons OH^+ e H_2O^+ . O vapor d'água contribui significativamente com a população de íons e elétrons no canal axial do plasma, já que ocorre aumento na

densidade total desta população de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ em um plasma seco para $1,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ em um plasma úmido. Uma matriz com uma concentração de 1 g L^{-1} e totalmente ionizada na solução contribui somente com $n_{M^+} = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, o que produz variações pouco significativas no equilíbrio iônico [JARVIS, 1992]. O ajuste dos diversos parâmetros do plasma (vazão de gás do nebulizador, potência de RF, etc.), que afeta a temperatura do plasma (Figura 4), deve ser feito de forma a maximizar a quantidade de íons M^+ .

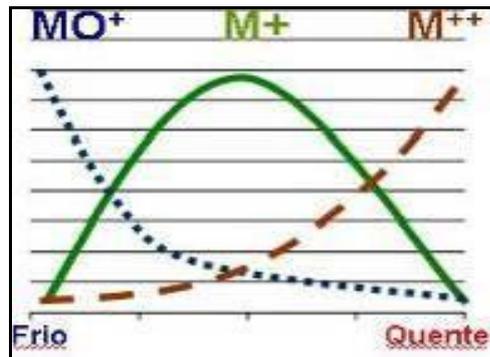
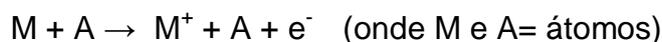


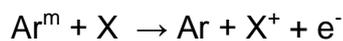
Figura 4 – Efeito da temperatura do plasma na população de íons. [APRESENTAÇÃO THERMO, 2006]

Os mecanismos de ionização e excitação que ocorrem no plasma são os seguintes [CURTIUS, 2008]:

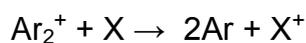
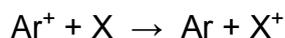
1. Térmica: causados pela troca de energia por colisão entre átomos e elétrons



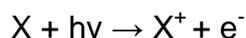
Penning: causados pelas colisões entre átomos no estado fundamental e espécies metaestáveis de argônio



Transferência de carga: causados por transferência de cargas entre íons e átomos



2. Fotoionização: causados, por exemplo, pelo efeito fotoelétrico





3. Radiação de freamento (*bremsstrahlung*): causada por elétrons de alta energia que sofrem deflexão no campo elétrico produzido pelo núcleo atômico.

Os processos de vaporização, atomização, ionização e recombinação que ocorrem no plasma estão representados na Figura 5.

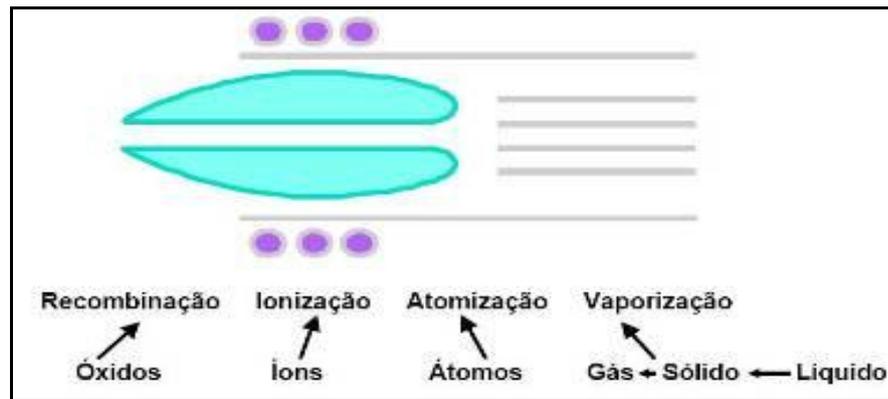


Figura 5 – Processos que ocorrem no plasma [adaptado de THOMAS, 2001].

A interface

A amostragem das espécies do plasma e o transporte até o espectrômetro de massas dependem da construção de uma interface adequada. A interface de amostragem e extração dos íons consiste em dois cones metálicos com um pequeno orifício (< 1 mm) circular no ápice colocados em seqüência. Os cones são constituídos de platina ou níquel, materiais resistentes a alta temperatura (3000 K). O cone de amostragem é refrigerado e, portanto, o plasma se resfria ao entrar em contato com a superfície metálica do cone, mudando seu formato externo e formando uma camada de gás ao seu redor. As dificuldades encontradas para transferir os íons do plasma para esta interface são: (I) os íons formados no plasma devem ser transferidos de 6000 K à temperatura ambiente; (II) devem sair da pressão atmosférica de 760 Torr para 10^{-5} Torr; (III) são provenientes de um ambiente corrosivo; (IV) saem de uma atmosfera com 99,9% de átomos de argônio [CURTIUS, 2008]. O plasma contém igual número de cargas positivas e negativas sendo considerado neutro, significando que o cone coleta íons, elétrons, átomos e moléculas neutras. Como a mobilidade dos elétrons é maior, forma-se uma corrente elétrica entre o plasma e a superfície metálica e como essa corrente é maior que o

fluxo de íons, o cone fica carregado com potencial negativo (Figura 6). Portanto, os elétrons são parcialmente repelidos e os íons positivos atraídos na superfície do cone [GINÉ-ROSIAS, 1999].

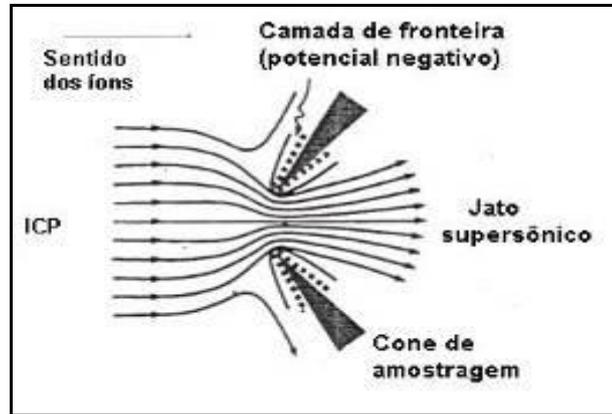


Figura 6- Extração dos íons [adaptado de JARVIS, 1992]

A proximidade do cone metálico com o plasma provoca uma descarga secundária na região do orifício do cone. Isto acarretaria vários efeitos indesejáveis como: alto fundo contínuo devido à entrada de fótons e elétrons rápidos; aumento do fundo nos constituintes do cone (Ni, Pt) devido à erosão do mesmo, diminuindo sua vida útil; aumento na produção de íons com dupla carga e excesso de ruídos no sistema de controle eletrônico e no sistema de aquisição de dados. Também foi descrito o aumento da energia cinética dos íons e o alargamento na distribuição desta, o que resulta na degradação da resolução no quadrupolo.

Para evitar estes efeitos, a bobina de indução e o cone nos ICPs modernos são aterrados. A interface entre a tocha do plasma e o espectrômetro de massas é a parte mais crítica do ICP-MS, devido à dinâmica dos gases nessa região, onde ocorre a amostragem e a separação dos íons. O plasma atravessa o orifício do cone de amostragem (~1 mm) expandindo-se no vácuo e produzindo um jato supersônico de íons livres cujo fluxo central atinge o cone de separação *skimmer* passando, em seguida, para a região das lentes iônicas. A pressão na interface deve ser baixa o suficiente (1 Torr) para minimizar a ocorrência de recombinações de íons e, o diâmetro do orifício do cone de amostragem deve ser grande o suficiente para maximizar a coleta dos íons (melhor sensibilidade), evitando recombinações de íons e obstruções. O fluxo de gás pelo cone de amostragem não pode exceder o fluxo total de gás na tocha, de forma que a maior parte de íons do analito seja amostrada

e não a atmosfera circundante. Na condução das partículas carregadas, a função do vácuo é evitar que estas colidam com outras partículas.

Os tipos de bombas empregadas nos espectrômetros de massas são as rotativas mecânicas e as turbomoleculares (60.000 a 90.000 rpm). Uma das vantagens das bombas turbomoleculares em relação às rotativas mecânicas é o fato de não ser utilizado óleo para o seu funcionamento, o que reduz o risco de contaminação. Após o cone de amostragem, uma fração do gás passa através do orifício do *skimmer* para uma câmara mantida à pressão de 1×10^{-4} Torr, onde se encontram uma série de placas energizadas chamadas de lentes iônicas. Entre essas placas é estabelecido um campo magnético que permite conduzir os íons em direção ao analisador quadrupolo, enquanto as partículas neutras são eliminadas pelas bombas de vácuo. Dessa forma, ocorre a focalização em feixe colimado dos íons com similar distribuição de energia. A trajetória dos íons através das lentes iônicas depende da energia cinética destes e das voltagens aplicadas [GINÉ-ROSIAS, 1999].

Nessa região ocorre o “efeito espaço carga”, que é a repulsão eletrostática entre íons de mesma carga, sendo este efeito deletério na condução dos íons leves. As principais finalidades das lentes são: evitar flutuações no sinal; obter baixo sinal de fundo (baixos limites de detecção); aumentar a sensibilidade e diminuir os efeitos de discriminação de massas. Mesmo com as lentes colimando os íons, 50-80% são perdidos, o que demonstra que a transferência é relativamente ineficiente.

Para aumentar a eficiência de transmissão dos íons e suprimir interferências espectrais, recentemente têm sido desenvolvidas células de reação e colisão que fazem parte do conjunto das lentes iônicas, formadas por um dos multipolos: quadrupolo, hexapolo ou octapolo [TORMEN, 2008]. A célula de reação e colisão atua como uma interface entre as lentes e o analisador de massas e modifica o interferente (isóbaro ou poliatômico) em uma massa diferente que não interfira na determinação do analito. O dispositivo é pressurizado com um gás de reação e se comporta como um dispositivo multipolo de transferência de íons [SANTOS, 2007]. A Figura 7 mostra um esquema da célula de reação dinâmica (DRC), que é um dos tipos de células de reação e colisão. No esquema podemos observar que o gás de reação usado, promove a separação da espécie $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ que interfere na

determinação do $^{56}\text{Fe}^+$ por ter a mesma massa que esse isótopo do Fe. Os produtos da reação não interferem na determinação do analito.

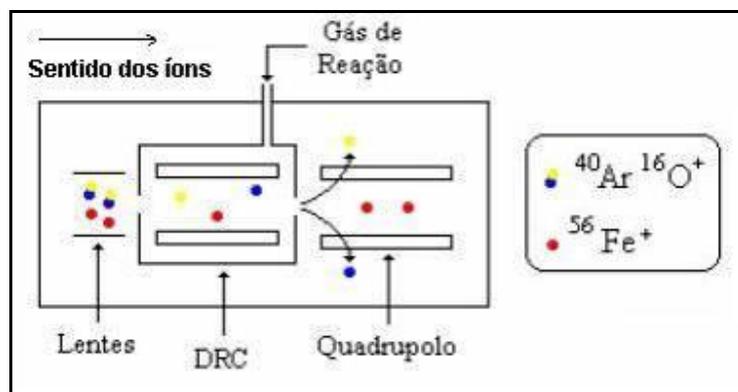


Figura 7– Célula de reação e colisão (DRC), [SANTOS, 2007].

Os gases de reação mais utilizados são o H_2 , NH_3 , $\text{H}_2 + \text{He}$, $\text{H}_2 + \text{NH}_3$ e $\text{He} + \text{NH}_3$. No processo de colisão os gases induzem perda de energia cinética dos íons injetados na célula, o que melhora a transmissão destes no multipolo. A perda de energia dos íons também aumenta o tempo de interação com os gases de reação, aumentando a eficiência das reações [GINÉ-ROSIAS, 1999]

Analísadores de massas

O analisador de massas é a parte principal do instrumento porque é responsável por separar os íons de interesse (analitos) dos outros íons, matriz e solvente. A separação pode ser alcançada por diversas maneiras, sendo que todas levam a um mesmo objetivo que é detectar os analitos separadamente no detector. Para cada aplicação existe um analisador mais adequado. O analisador de massas quadrupolar é o mais usado na espectrometria de massas, sendo constituído de quatro hastes cilíndricas ou hiperbólicas metálicas, de mesmo comprimento e diâmetro (comprimento de 15-20 cm e diâmetro de 1 cm). Geralmente são feitos de aço ou molibdênio e alguns tem recobrimento de cerâmica metalizada com ouro para aumentar a resistência à corrosão. Quando uma determinada corrente direta (DC) e um campo oscilante em radiofrequência (RF) é aplicada sobre o quadrupolo o par positivo e negativo de hastes conduzem o íon de interesse de uma extremidade até a outra do quadrupolo. Os íons de diferentes m/z passam entre as hastes ou se chocam com elas e são ejetados para fora do quadrupolo [TORMEN, 2008]. A Figura 8 mostra um esquema do analisador quadrupolo.

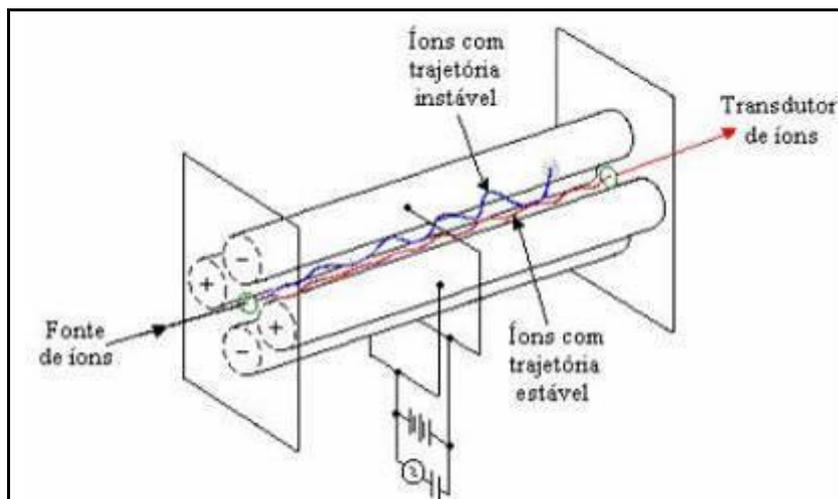


Figura 8– Analisador de massas quadrupolar [MONTASER, 1998].

A velocidade de varredura do quadrupolo é tipicamente na ordem de 2.500 u.m.a (unidades de massa atômica) por segundo. Para examinar uma faixa de 0 – 300 u.m.a seriam gastos aproximadamente 0,1 s, mas em análises reais a velocidade é muito menor, aproximadamente 25 elementos podem ser determinados em duplicata no tempo de 1 – 2 min. Os critérios de desempenho do quadrupolo são resolução e sensibilidade de abundância. Essas especificações mostram a habilidade do analisador de massas em separar os picos dos analitos dos picos interferentes. A resolução de um pico de massa M (u.m.a) é definida como a relação entre M e a largura do pico ΔM (u.m.a) medida a 10% da sua altura máxima. Normalmente o quadrupolo opera com resolução de 0,7 – 1 u.m.a (alta e média resolução) para a maioria das aplicações. Deve sempre haver um compromisso entre resolução e sensibilidade. A sensibilidade de abundância é a contribuição de sinal da cauda de um pico adjacente ao pico do analito em uma massa maior e é um problema crítico no uso do quadrupolo. Todos os fatores que afetam a energia cinética dos íons degradam a sensibilidade de abundância. A baixa sensibilidade de abundância nos instrumentos de quadrupolo levam a problemas na determinação de um analito em baixas concentrações, cuja massa é próxima a um interferente em elevadas concentrações. Alguns aspectos do analisador de massas quadrupolar são listados a seguir: fornecem excelentes resultados para a maioria das aplicações; é uma técnica bem estabelecida; é adequada para rotina; tem rápido processamento de dados; é adequada para análise de elementos traço; tem menor custo que os outros analisadores; a determinação de alguns elementos com massa inferior a 100 u.m.a pode apresentar algumas dificuldades devido a interferências espectrais. Este

tipo de analisador é utilizado na maioria dos instrumentos, representando 90% dos ICP-MS [TORMEN, 2008].

Outro tipo de analisador é o analisador de massas de alta resolução, que foi desenvolvido para superar as limitações dos instrumentos de quadrupolo tais como, interferências espectrais, determinação de ultra-traço e medidas que exigem elevada precisão. Esse analisador possui um setor magnético e um setor eletrostático (ESA), onde a focalização ocorre por direção e energia. Quando utilizado em alta resolução (8.000 a 10.000 u.m.a) resolve a maioria das interferências espectrais. A Figura 9 mostra um esquema do analisador de alta resolução.

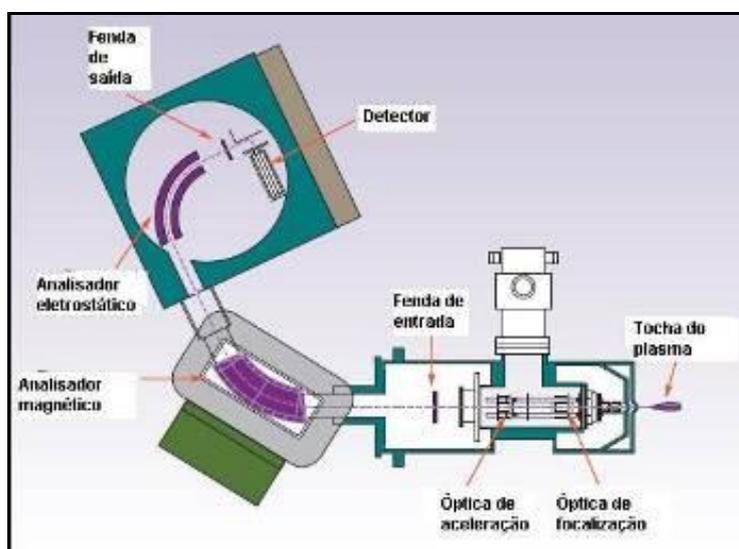


Figura 9- Analisador de massas de alta resolução [adaptado de THOMAS, 2001].

As características dessa técnica são: elevada sensibilidade em alta resolução (1 bilhão cps para 1 mg L⁻¹ de ¹¹⁵In); limite de detecção instrumental < 1 ng L⁻¹ para isótopos sem interferências; baixo sinal de fundo (0,1 – 0,2 cps); excelente precisão (RSD de 0,01 – 0,05%); resolução de até 12.000 u.m.a em instrumentos comerciais; rapidez para varredura do espectro de massas; complexidade instrumental e elevado custo [TORMEN, 2008].

Detectores

Recebem os íons provenientes do analisador de massas e os converte em pulsos elétricos gerando correntes que variam de 10⁻⁸ a 10⁻¹⁹ A. Um detector adequado deve apresentar elevada sensibilidade; larga faixa linear; pequeno tempo de resposta e sinal de fundo baixo. Atualmente os equipamentos de ICP-MS são

dotados de um sistema de detecção simultâneo de íons, tais como: multiplicador de elétrons secundários, multiplicador de elétrons em canal (channeltron), copos de Faraday, detector de Daly e outros. O detector mais utilizado nos quadrupolos é o multiplicador de elétrons secundários, no qual os íons positivos colidem na superfície do primeiro eletrodo (eletrodo de conversão) resultando na formação de elétrons secundários. Os elétrons gerados são acelerados contra outros eletrodos e numa repetição do processo o sinal é amplificado. Possui as seguintes características: sensibilidade de variadas ordens de grandezas maiores que os copos de *Faraday* (amplificação do sinal entre 10^8 e 10^9 vezes); a eletrônica é rápida; são mais simples e apresentam menor custo; podem detectar íons positivos, elétrons e fótons; apresentam efeitos de discriminação de massas (alargamento do pico e aumento do tempo morto do detector) e baixa precisão [TORMEN, 2008].

1.2.5 Interferências

Uma interferência é qualquer constituinte presente na solução da amostra que afete o sinal do analito, para mais ou para menos, em relação a uma solução de calibração com igual concentração do analito. As interferências em espectrometria de massas podem ser divididas em duas categorias: interferências espectrais e não espectrais.

As interferências espectrais ocorrem quando uma espécie iônica no plasma tem a mesma razão massa-carga (difere em menos de 1 u.m.a.) que um íon do analito. As alterações causadas por sobreposições espectrais são as interferências mais abrangentes e difíceis de contornar em ICP-MS [GINÉ – ROSIAS, 1999]. As interferências espectrais podem ser divididas em isobáricas, íons poliatômicos, óxidos refratários e íons de dupla carga.

As interferências isobáricas ocorrem quando existe sobreposição de massas entre isótopos de elementos diferentes (${}^mX^+ = {}^mA^+$). Ex: ${}^{40}\text{Ca}$ (96,41%) e ${}^{40}\text{Ar}$ (99,6%); ${}^{58}\text{Fe}$ (0,28%) e ${}^{58}\text{Ni}$ (68,077%). A maioria dos elementos tem pelo menos um isótopo livre de interferência isobárica, com exceção do ${}^{113}\text{In}$ (4,3%) e ${}^{115}\text{In}$ (95,7%) que tem sobreposição com ${}^{113}\text{Cd}$ e ${}^{115}\text{Sn}$, respectivamente. As interferências isobáricas são corrigidas automaticamente pelo software através de equações matemáticas, usando a intensidade do isótopo livre de interferências e as

abundâncias isotópicas. O maior problema é quando o isótopo escolhido for de grau de abundância menor e baixa concentração do analito.

As interferências de íons poliatômicos (${}^m\text{XX}^+ = {}^m\text{A}^+$) são provenientes de espécies moleculares formadas por componentes do solvente e/ou da matriz. Estas interferências são encontradas principalmente em valores de m/z abaixo de 84. Ex: ${}^{40}\text{Ar}{}^{16}\text{O}$ sobre ${}^{56}\text{Fe}$ (91,72%); ${}^{40}\text{Ar}{}^{35}\text{Cl}$ sobre ${}^{75}\text{As}$ (100%). A maioria dessas interferências pode ser evitada (isótopos alternativos), corrigida (descontando o branco ou aplicando equações de correção) e reduzida ou eliminada através de otimizações experimentais. A correção pelo branco só corrige interferências devidas ao solvente ou gases do plasma e não à presença de concomitantes da matriz da amostra. As condições experimentais que podem ser otimizadas são: potência de RF e vazão do gás do nebulizador; uso de gases mistos ou alternativos; sistemas alternativos de introdução de amostra (USN, LA, ETV, etc.); conversão química prévia dos interferentes ou separação dos analitos da matriz; uso de células de colisão/reação ou instrumentos de alta resolução.

Os óxidos refratários (${}^m\text{XO}^+ = {}^m\text{A}^+$) resultam da dissociação incompleta da matriz da amostra ou da recombinação dos elementos na região mais fria do plasma. O nível dos óxidos é controlado na execução da performance diária do ICP-MS, buscando-se uma relação $\text{Ce}/\text{CeO} < 0,03$ que é ajustada pela otimização da potência de RF e vazão do gás do nebulizador. A célula de reação/colisão também reduz a produção de óxidos. O efeito interferente dos íons poliatômicos e óxidos, depende da natureza do ácido contido na solução a ser nebulizada, da composição da amostra, da geometria de extração (cones), dos parâmetros de operação do plasma citado e do sistema de nebulização.

Os íons de dupla carga (${}^{2m}\text{X}^{++} = {}^m\text{A}^+$) formam-se no plasma devido ao baixo potencial da segunda ionização de alguns elementos (< 16 eV) e aparecem no espectro com metade da massa do analito, porque são filtrados no analisador de massas com base na razão m/z . Sua formação é reduzida pela introdução de alta taxa de amostra solvatada, devido ao resfriamento provocado no canal central do plasma. Também provocam a diminuição da intensidade de M^+ ($\text{M} \rightarrow \text{M}^+ \rightarrow \text{M}^{2+}$). O nível de cargas duplas é controlado na execução da performance diária, otimizando-se a potência de RF e a vazão de gás do nebulizador [GIL, 2008].

Interferências não espectrais estão relacionadas a fatores que afetam o processo de transporte da amostra, a eficiência de produção de íons no plasma ou que alteram a extração e condução dos íons para o analisador de massas. As interferências não espectrais são classificadas em: interferências de transporte, interferências de ionização, discriminação de massas e efeito do carbono. As interferências de transporte são causadas por diferença nas propriedades físico-químicas das soluções de calibração e amostra, tais como, viscosidade e tensão superficial que afetam a vazão de aspiração e a nebulização das soluções. Também são causadas por depósito de sólidos no orifício do cone amostrador. Para minimizar essas interferências, as seguintes alternativas podem ser utilizadas: diluição da amostra, introdução por injeção em fluxo, técnicas de calibração alternativas (padrão interno, matriciação, adição do analito e diluição isotópica) e separação do analito da matriz.

Interferências de ionização, também chamada de supressão de sinal, ocorrem quando o sinal do analito é reduzido pela presença de concomitantes na matriz. A solução para minimizar essas interferências é a diluição isotópica ou a separação do analito da matriz.

A discriminação de massas tem como causa o efeito espaço-carga na lente iônica, onde os íons de maior massa são preferencialmente focalizados. As estratégias para contornar o problema são: diluição da amostra, matriciação, diluição isotópica e separação do analito da matriz.

A presença de carbono aumenta a intensidade do sinal para analitos de alto potencial de ionização (As, Se, Hg, etc.), [GIL, 2008].

A Tabela 3¹ mostra os trabalhos mais relevantes encontrados na literatura para determinação de impurezas em cobre eletrolítico, ligas de cobre e materiais de alta pureza por espectrometria de massas e outras técnicas instrumentais. Estes trabalhos são comentados a seguir.

Lange *et al* em 2008, relatou um ensaio interlaboratorial para determinação de 22 elementos traço em cobre eletrolítico para certificar quatro materiais de referência, com participação de 16 laboratórios que empregam diferentes métodos analíticos. As técnicas empregadas foram: ICP OES (com e sem separação da

¹ Vide página 39.

matriz), DC ARC OES, spark OES, GD OES, ETAAS, ICP-MS, LA-ICP-MS e GD-MS. Os materiais de cobre eletrolítico que foram certificados são: BAM-M381, BAM-M382, BAM-M383, e BAM-M384. Estes materiais de referência certificados foram utilizados para validação do procedimento desenvolvido para determinação das impurezas no cobre por ICP-MS no presente trabalho. A dissolução das amostras para quantificação por ICP-MS foi realizada com HNO₃ e HNO₃ + HF (Al, Cr, Mg, Ti, Zr e Sn). A concentração máxima de cobre na solução nebulizada foi de 400 mg L⁻¹. Foram relatadas interferências espectrais para Ni e Zn em baixas concentrações. A técnica de ICP-MS mostrou uma performance muito boa em relação aos valores certificados de 19 analitos (Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Ti, Zn, Zr

Santos *et al* [2005], mostra que as técnicas de ICP OES e ICP-MS foram avaliadas e comparadas para determinação das impurezas As, Fe, Mn, Sb, Sn e Pb em cobre eletrolítico. Foram avaliadas calibrações com e sem composição da matriz de cobre (resultados mais baixos com composição da matriz) e recomendada a separação prévia do cobre por eletrodeposição para evitar a introdução do cobre no plasma e a corrosão dos cones.

Patteberg e Matschat [1999], realizou uma caracterização do material certificado BCR Cu074, com 99,99% de cobre. Nesse trabalho foram determinados Ag, As, Bi, Cr, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn na faixa de 0,15 a 13 µg g⁻¹ em um HR-ICP-MS com três sistemas diferentes de introdução de amostra (nebulização pneumática, análise por injeção em fluxo (FIA) e ablação por laser). No modo nebulização pneumática, todos os valores quantificados ficaram dentro da faixa de incerteza do material certificado. O sistema FIA apresentou uma alta flutuação do sinal, resultando em limites de detecção maiores que na nebulização pneumática, mas melhora a tolerância à matriz (µL de amostra). A técnica de laser ablação por laser mostrou ser um excelente e rápido método de análise semi-quantitativa, evitando a necessidade de abertura da amostra.

As técnicas espectrométricas de massa: ICP-MS; GD-MS; e HR-ICP-MS foram empregadas para caracterização de sólidos de alta pureza [BALARAM, 2005]. O estudo mostra que os limites de detecção dessas técnicas são melhores do que as técnicas ópticas (ICP OES, XRF) e nucleares (INAA). O ICP-MS e o HR-ICP-MS tem

alta sensibilidade e versatilidade e o GD-MS tem grande potencial analítico para caracterização de materiais de alta pureza, mas o custo e a complexidade são elevados.

O desempenho da técnica ICP-MS na determinação de elementos traço em cobre eletrolítico foi relatado por SILVA *et al*, 2006. O estudo descreve o efeito da matriz cobre na determinação de Al, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, As, Se, Zr, Ag, Sn, Sb, Te e Pb em cobre eletrolítico por ICP-MS. Foi avaliado o desempenho de uma nova interface de focalização de íons com arranjo em 90°. Também foi verificado que o efeito espaço/carga, devido a alta concentração de cobre da matriz, não afetou a exatidão das medidas. A recuperação para a solução multielementar apresentou valores entre 95 e 105% e os resultados com e sem uso de padrão interno não apresentaram diferenças significativas.

Huang *et al*, em 2001, comparou resultados das técnicas CS-FAAS e ICP-MS na determinação de elementos traço em cobre eletrolítico. Foram determinados Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn e Te em dois materiais certificados de cobre e uma amostra de cobre eletrolítico. Foram testadas estratégias de decomposição com HCl + HNO₃ para Ag, Fe, Pd e Pt e HCl + H₂O₂ para As, Bi, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn e Te. Os resultados de Ag, Cd, Cr, Fe, Ni e Pb foram próximos com as duas técnicas.

Um ensaio interlaboratorial com a participação de 12 laboratórios (coordenado pelo CCQM / BAM) para análise de uma liga de cobre e chumbo (CRM BCS 385) foi relatado por Recknagel [2008], a partir do uso de diferentes técnicas instrumentais. O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e o Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) participaram também desse interlaboratorial. Foram determinados Cu, Pb, Sn, Fe e Ni, a partir das seguintes técnicas instrumentais: ICP-MS, ICP OES, FAAS, INAA, MAS e eletrogravimetria. Os resultados obtidos com o uso da técnica de ICP-MS ficaram dentro dos limites inferior e superior para Cu, Pb, Sn, Ni e fora para Fe. Os valores certificados são: Cu 58,70% ± 0,55; Pb 22,40% ± 0,30 Sn 2,7% ± 0,32; Fe 1,5% ± 0,32; Ni 1,3 ± 0,28. Podemos concluir que a técnica de ICP-MS também é adequada para a determinação dos macro-constituintes de uma amostra.

Matschat *et al* [2005], comparou a determinação de traços em materiais cerâmicos e metálicos ultrapuros por diferentes técnicas espectrométricas (ICP OES,

HR-ICP-MS, ET e HG AAS, LA-ICP-MS, INAA, FI-ICP-MS. O material certificado de cobre BAM-Y001 (Cu 99,9970 ± 0,0010%) foi caracterizado principalmente pela técnica de HR-ICP-MS.

Esse mesmo autor [MATSCCHAT, 1997] relatou a determinação de trinta e quatro elementos traço (Ba, Bi, Ce, Co, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, La, Lu, Mg, Mn, Nb, Nd, Ni, Pd, Pr, Rb, Re, Sm, Sc, Sr, Tb, Th, Tl, Tm, U, Y, Yb, Zn) que foram determinados em soluções de alta pureza de Cu, Cd, Ga e Zn com a técnica de HR-ICP-MS. Foram investigados os efeitos das concentrações da matriz na sensibilidade analítica e nos limites de detecção para encontrar as condições ótimas de trabalho. As técnicas de microscopia de escaneamento de elétrons e espectroscopia Raman foram utilizadas para obter informações sobre os depósitos nos cones. A concentração ótima da matriz em solução foi estabelecida como $< 5 \text{ g L}^{-1}$ para evitar variações na sensibilidade e efeito memória.

Lim *et al*, em 2004, descreveu a determinação de impurezas traço em filmes de cobre pela técnica de espectrometria de massas com descarga luminescente (GD-MS). Foram determinados 24 elementos (C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Zn, Se, Zr, Mo, Ag, Cd, Sb e Te) sendo que a maioria dos analitos foi quantificada até limites de $0,01 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$.

Thornton *et al*, em 2002, relatou a determinação de metais e metalóides (As, Sn, Pb, Zn, Sb, Ni, Ag, Bi, Mg, Co, e V) em artefatos arqueológicos fabricados com ligas de cobre por ICP-MS

Chiba *et al*, em 1992, descreveu o uso da análise por diluição isotópica para determinação de traços de Ag e Sb em cobre eletrolítico por ICP-MS. Foram utilizados materiais de referência certificados (NIST 393, 395, 396 e 398) de cobre eletrolítico. Os valores obtidos com a técnica de diluição isotópica ficaram dentro da faixa de incerteza dos CRMs, sendo que o procedimento de calibração com adição de analito resultou em valores muito próximos à diluição isotópica. Para concentrações maiores que $1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, a solubilização foi feita com HNO_3 1:1 e para concentrações menores as amostras foram pré-concentradas por coprecipitação e quantificadas no ICP-MS. Verificou-se que a razão isotópica da Ag e do Sb permanecem constantes para concentrações de cobre de 0, 100, 500 e $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Packer *et al* [2003], descreveu um sistema por injeção em fluxo (sinal transiente) combinado com dissolução eletrolítica e posterior determinação de Pb por ICP-MS com diluição isotópica (ED-ID-ICP-MS), em uma amostra de CRM de cobre eletrolítico (BCS 197f). Foi utilizado HNO_3 $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ na dissolução eletrolítica, sendo que os resultados obtidos foram concordantes com a dissolução convencional. A frequência de amostragem foi de 20 determinações por hora e RSD < 4% (n = 9).

Um estudo de MASON *et al* [2004 – Parte 1], mostra interferências espectrais na determinação de cobre e zinco em matrizes geológicas com uso de diluição isotópica. Foi utilizada a técnica de ICP-MS com multi-coletor (MC-ICP-MS) que permite a medida precisa da composição isotópica. Foram estudadas interferências espectrais de isóbaros, poliatômicos do Ar, óxidos e espécies de dupla carga. O estudo mostra que é necessária a remoção do Na, Mg, Al, Ti, Cr, V, Ba e Ce antes da medição dos isótopos de Cu e Zn.

Em continuidade ao estudo anterior, Mason [2004, Parte 2], descreve a correção das interferências espectrais na determinação de cobre e zinco pela técnica de razão isotópica em matrizes geológicas. Foram comparados e avaliados dois equipamentos MC-ICP-MS para corrigir os efeitos de discriminação de massas na determinação de Cu e Zn.

O trabalho de Becker, em 2003, relatou diversas técnicas espectrométricas de massas inorgânicas para determinação de traços e ultratraços em metais de alta pureza, destacando-se as técnicas de ICP-MS, LA-ICP-MS, GDMS (espectrometria de massas com descarga luminescente) e SIMS (espectrometria de massas com íon secundário), como sendo as mais poderosas e utilizadas.

Grazhulene, em 2005, discutiu as perspectivas para caracterização analítica de sólidos de alta pureza com o uso de métodos espectroscópicos.

Jakubowski, em 2008, fez uma revisão sobre fontes de ionização utilizadas em espectrometria de massas para matrizes inorgânicas. O artigo descreve as potencialidades e rumos no desenvolvimento destas fontes.

Uma revisão sobre espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente, aplicada a matrizes inorgânicas e orgânicas foi apresentada por Beauchemin em 2010.

Também Evans [1993], estudou as interferências espectrais e não espectrais em espectrometria de massas. O artigo mostra diversas referências de métodos de análise com aplicação em matrizes inorgânicas e orgânicas, relatando as interferências espectrais e não espectrais nestas matrizes.

Jarvis [1998], avaliou os efeitos da geometria do *skimmer* nas interferências espectrais e não espectrais em ICP-MS.

May [1998], apresentou uma tabela na qual relaciona a maiorias das interferências poliatômicas em ICP-MS.

Um trabalho recente [HASSLER, 2011], que não consta da tabela, foi desenvolvido com o uso da técnica ETV-ICP OES para determinação de impurezas em cobre eletrolítico, empregando hidrocarbonetos halogenados como modificadores. Os CRMs BAM-M381, BAM-M382, BAM-M383 e BAM-M384 foram utilizados nos experimentos.

Tabela 3 – Trabalhos mais relevantes da literatura para determinação de impurezas em cobre eletrolítico, ligas de cobre e materiais de alta pureza por espectrometria de massas e outras técnicas instrumentais.

Matriz	Elemento	Técnica	Referência
Cobre eletrolítico	Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, Zn e Zr	Diversas	LANGE, 2008
Cobre eletrolítico	As, Fe, Mn, Pb, Sb e Sn	ICP OES e ICP MS	SANTOS, 2005.
Cobre eletrolítico	Ag, As, Bi, Cr, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn	HR-ICP-MS	PATTEBERG, 1999.
Materiais sólidos de alta pureza	Diversos	ICP-MS, GD-MS e HR-ICP-MS	BALARAM, 2005
Cobre eletrolítico	Al, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, As, Se, Zr, Ag, Sn, Sb, Te e Pb	ICP-MS	SILVA, 2006.
Cobre eletrolítico	Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn e Te	CS-FAAS e ICP MS	HUANG, 2001.
Bronze	Cu, Pb, Sn, Fe e Ni	ICP-MS, ICP OES, FAAS, INAA, MAS, Eletrogravimetria,	RECKNAGEI, 2008.
Cerâmicas e metais de alta pureza	Diversos	Diversas	MATSCHAT, 2005.
Metais de alta pureza	Diversos	HR-ICP-MS	MATSCHAT, 1997.
Cobre	Diversos	GDMS	LIM, 2004.
Ligas de cobre	As, Sn, Pb, Zn, Sb, Ni, Ag, Bi, Mg, Co, e V	ICP-MS	THORNTON, 2002
Cobre eletrolítico	Ag e Sb	ICP-MS	CHIBA, 1992
Cobre eletrolítico	Pb	ED-ID-ICP-MS	PACKER, 2003
Materiais geológicos	Cu e Zn	MC-ICP-MS	MASON, 2004. Parte1
Materiais geológicos	Cu e Zn	MC-ICP-MS	MASON, 2004. Parte2
Metais de alta pureza	NA	Diversas	BECKER, 2003
Materiais sólidos de alta pureza	Diversos	Diversas	GRAZHULENE, 2005
Matrizes inorgânicas	Diversos	Diversas	JAKUBOWSKI, 2008.
Diversas	Diversos	Diversas	BEAUCHEMIN, 2010.
Diversas	Diversos	Diversas	EVANS, 1993.
NA	NA	ICP-MS	JARVIS, 1998.
Diversas	Diversos	ICP-MS	MAY, 1998.

2. PROPOSTA DE TRABALHO

O objetivo deste trabalho é propor um procedimento analítico para determinação de impurezas em cobre eletrolítico, empregando espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente para atender a rotina de uma metalurgia de cobre. Para atingir este objetivo pretende-se:

- Avaliar procedimentos para dissolução das amostras;
- Avaliar o uso ou não de CCT;
- Avaliar procedimentos de calibração para análise das amostras, tais como calibração externa com soluções padrão em meio HNO_3 2% ($v v^{-1}$) e uso de padrões internos, calibração por adição de analito em uma única amostra de material de referência certificado de cobre (analisando as outras amostras com esta curva de calibração) e calibração com materiais de referência certificados de cobre;
- Validar o procedimento comparando os resultados obtidos com materiais de referência certificados (% de recuperação), com outra técnica analítica (DC-ARC OES) e com outros laboratórios que empregam técnicas espectrométricas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Conforme exposto anteriormente neste trabalho, uma das alternativas metodológicas adotadas como método de análise mais eficiente do ponto de vista do custo-benefício, que atendesse os objetivos das análises da Empresa Caraíba Metais (atual Paranapanema S.A.), consistiu na construção do método usado dentro do laboratório da Divisão de Controle da Qualidade para a determinação de impurezas em cobre eletrolítico por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, tendo nos equipamentos da referida Empresa o suporte técnico-instrumental-material, para realização dos experimentos descritos ao longo desta pesquisa, valendo-se para este trabalho do equipamento DC-ARC OES fabricado pela Thermo Jarrel Ash (TJA), visualizado na Figura 10.

3.1. INSTRUMENTAÇÃO

Os equipamentos utilizados neste trabalho encontram-se descritos abaixo.

3.1.1 Espectrômetro de emissão óptica com arco de corrente direta.

A espectrometria de emissão óptica com arco de corrente direta é uma técnica que foi desenvolvida a partir de 1930, sendo utilizada como uma alternativa mais eficiente que a chama para excitação dos átomos na espectrometria de emissão óptica. A partir do desenvolvimento do ICP (1960) como fonte de excitação, a técnica entrou em declínio, sendo utilizada em aplicações específicas como análise de metais de alta pureza [ZHOU, 2005].



Figura 10 – DC-ARC OES TJA AtomComp 2000.

Este espectrômetro possui uma fonte de plasma com arco DC (corrente direta) constituída por dois eletrodos de grafite (Figura 11) de alta pureza, sendo um inferior (ânodo +) e outro superior (cátodo -).



Figura 11 - Fonte de plasma do DC-ARC OES com eletrodos inferior (com amostra de cobre) e superior.

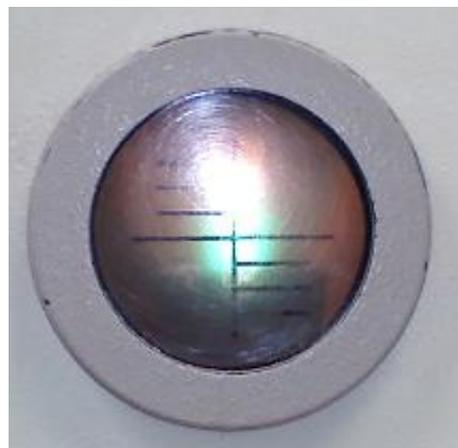


Figura 12 - Arco do DC-ARC OES formado durante a queima da amostra.

A amostra na forma de pastilha é colocada sobre o eletrodo inferior e, após o ajuste da distância entre os eletrodos (20 mm), uma descarga de corrente com cerca de 20 A ioniza o ar nesse espaço para que ocorra a formação do arco voltaico. Após a formação do arco (Figura 12), a corrente cai para cerca de 6,5 A / 230 V e inicia-se o processo de fusão da amostra com temperaturas que chegam aproximadamente a 5.000 K [VOGEL,1981]. Durante 60 s é utilizada uma corrente reversa (inversão na polaridade dos eletrodos) e nos próximos 120 s uma corrente normal que opera com 7,5 A. A volatilização dos elementos Co, Cr, Fe, Mn e Ni acontece exclusivamente durante o uso da corrente reversa (0 a 55 s). Os espectros de alguns elementos aparecem mais cedo e então desaparecem enquanto a amostra é consumida. Os espectros para outros elementos atingem suas intensidades máximas em um tempo posterior [SKOOG, 2002]. Após o tempo total de 180 s de queima, ocorre a volatilização de todas as impurezas presentes na amostra e, conseqüentemente, são gerados os espectros de todos os analitos.

Na Figura 13 podemos observar que a intensidade de emissão do Fe permaneceu constante até aproximadamente 55 s, diminuindo rapidamente após este tempo. Devido a estas diferenças no comportamento de volatilização, é necessário um estudo do tempo de volatilização para cada um dos analitos.

A radiação policromática emitida pela fonte de plasma é direcionada para um sistema óptico do tipo Echelle. No sistema, a radiação passa através das fendas e do obturador, é direcionada para o espelho colimador e, posteriormente, incide no prisma que é responsável pela primeira separação das radiações específicas dos analitos. Em seguida, as radiações incidem na rede de difração Echelle onde são novamente dispersas e direcionadas por um espelho focalizador para o detector de estado sólido (CID - *coupled injection device*) [MAHAN, 1997] No detector, as intensidades das radiações são medidas e comparadas com as intensidades dos padrões das curvas de calibração de cada analito.

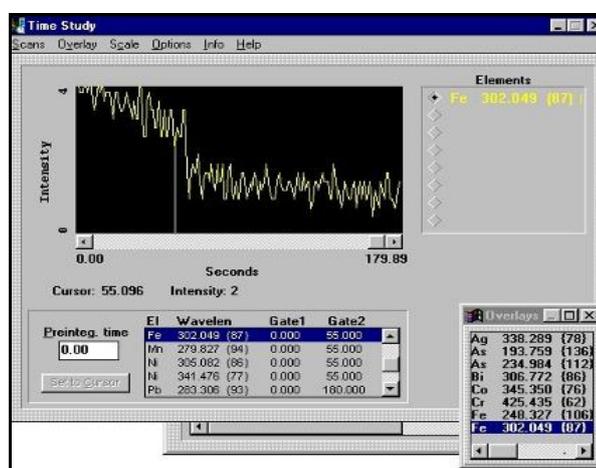


Figura 13 – Estudo do tempo de volatilização do ferro.

Na Figura 14, é mostrado o sistema óptico com o trajeto da radiação até o detector de estado sólido.

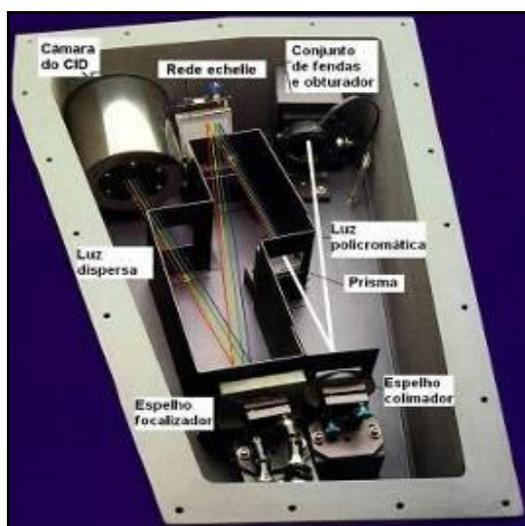


Figura 14 – Sistema óptico do DC-ARC OES.

Os padrões sólidos utilizados nas curvas de calibração são provenientes de diferentes fabricantes: NIST, MHO, MHS, etc., o que dificulta sua aquisição no mercado (freqüentemente os fabricantes descontinuam a produção) e também implica na obtenção de intensidades diferentes para concentrações iguais dos mesmos analitos. Como conseqüência das dificuldades citadas, é necessária a utilização de um grande número de padrões (7 a 18) para as curvas analíticas dos elementos a serem quantificados. As tabelas 4 e 5 mostram os parâmetros operacionais e as linhas espectrais de emissão utilizadas.

Tabela 4 –Parâmetros operacionais do DC-ARC OES

Parâmetros	Ajustes
Corrente	6,5 A durante 60 s iniciais (corrente reversa) e 7,5 A nos próximos 120s (corrente normal)
Fluxo do gás de purga (argônio) do sistema óptico	4,0 L min. ⁻¹
Distância entre os eletrodos	20 mm
Massa da amostra	0,500 ± 0,005g
Tempo de integração	0 a 180 s

Tabela 5 – Linhas espectrais de emissão (nm)

Analito	Linhas de emissão
Ag	338,289
As	234,984
Bi	306,772
Co	345,350
Cr	425,435
Fe	302,049
Mn	279,827
Ni	341,476
Pb	283,306
Sb	259,805
Se	196,090
Sn	283,999
Te	238,578
Zn	334,502

A amostra é preparada retirando-se pequenos pedaços de um tarugo de cobre (forma de amostragem na área de produção) com o auxílio de uma furadeira industrial. Em seguida, os pedaços são decapados com uma solução de HCl 30% (v/v) até a ebulição durante cerca de três minutos para eliminar qualquer contaminação de ferro proveniente da broca utilizada na furadeira. Após resfriamento, a amostra é lavada com água, acetona e secada com ar quente. A

seguidos pesa-se $0,500 \pm 0,005\text{g}$ dos pedaços em três replicatas, que após serem prensadas vão formar 3 pastilhas. Estas pastilhas são decaçadas, lavadas e secas conforme procedimento descrito anteriormente e, a seguir, as impurezas do cobre eletrolítico são quantificadas no espectrômetro de arco DC.

3.1.2 Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

O equipamento utilizado neste trabalho foi um ICP-MS de baixa resolução (quadrupolo) do fabricante *Thermo Electron Corporation*, modelo *XSeriesII* equipado com célula de colisão (CCT *Collision Cell Technology*) conforme a Figura 15.



Figura 15– ICP-MS Thermo XSeries II.

A Figura 16 mostra os componentes do ICP-MS utilizado nos experimentos. Os íons provenientes do plasma são extraídos por meio de uma interface formada pelos cones amostrador e *skimmer* e lentes de extração até a célula de colisão. Em seguida são focalizados por outras lentes iônicas e conduzidos até o quadrupolo, onde são separados em função da razão massa/carga e depois direcionados ao detector.

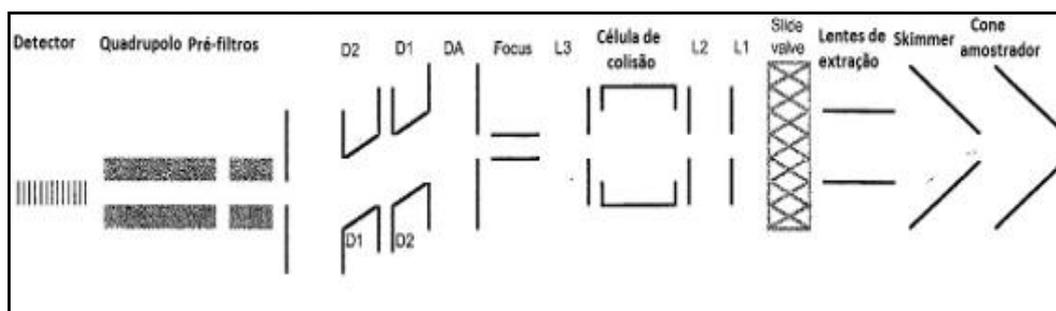


Figura 16– Componentes do ICP-MS Thermo XSeries II.

A Tabela 6 relaciona os parâmetros operacionais do ICP-MS. Os valores da vazão de argônio do nebulizador e da vazão de gás (1% NH₃ + 99% He) do CCT são otimizados por meio do *tune* (otimização dos parâmetros operacionais) diário. Os outros parâmetros foram fixados.

Tabela 6 - Parâmetros operacionais do ICP-MS

Potência (W)	1400
Vazão argônio nebulizador (L min. ⁻¹)	0,80 a 0,90
Vazão argônio plasma (L min. ⁻¹)	13
Vazão argônio auxiliar (L min. ⁻¹)	0,7
Modo de análise	Peak Jump
Sweeps	100
Dwell Time (ms)	10 e 50
Vazão de gás CCT (mL min. ⁻¹)	5,6

3.1.3 Bloco aquecedor *Hotblock*^R SC 100

O bloco aquecedor *Hotblock*^R SC 100 da SCP Science tem capacidade para 36 frascos plásticos de 50 mL do mesmo fabricante e atinge a temperatura máxima de 180°C. A temperatura e o tempo de aquecimento dos frascos podem ser programados, sendo que o final do tempo de aquecimento é informado por meio de alarme sonoro. O bloco é todo revestido de teflon e está mostrado na Figura 17 com os frascos de polipropileno da SCP Science (frascos de tampas azuis) e frascos de PFA (frascos brancos).



Figura 17- Bloco aquecedor *Hotblock*^R SC 100.

3.1.4 Digestor de micro-ondas

As amostras dos CRMs NBS-II e NBS-IV foram solubilizadas em um digestor de

micro-ondas ETHOS 1 Milestone para avaliação dos resultados de Cr, Fe (NBS-II) e Se (NBS-IV). O seguinte procedimento foi utilizado para solubilização da amostra: foi pesada $0,500 \pm 0,005$ g de amostra (3 replicatas) e adicionados lentamente 5 mL de HNO_3 e 5 mL de água ultrapura nos vasos de digestão do micro-ondas. Após a redução da emissão de vapores nitrosos, os vasos foram submetidos às seguintes etapas do programa de aquecimento, conforme Tabela 7 .

Tabela 7-Etapas do programa do micro-ondas ETHOS1

Etapa	Tempo (min.)	Potência (W)	Temperatura
1	10	1200	160
2	7	1200	160
3	5	1200	180
4	10	1200	180
5	8	1200	220
6	6	1200	220

Após resfriamento (cerca de 50 min.) as soluções foram transferidas para os frascos de 50 mL e avolumados com água ultrapura.

3.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

As soluções utilizadas foram preparadas com água ultrapura (resistividade $>18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) produzida em um equipamento *Elix 10*[®] da Millipore (Millipore, Bedford, MA, EUA), que utiliza osmose reversa e eletrodeionização para purificação da água. O HNO_3 conc. utilizado foi preparado a partir da destilação do HNO_3 P.A com um equipamento Sub-boiling da Milestone (Milestone, Sorisole, Itália). Soluções padrão de 1000 mg L^{-1} Merck (Merck, Alemanha) foram utilizadas para preparo de todas as soluções de trabalho de Ag, As, Bi, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Zn e dos padrões internos V, Y e Tl.

3.3. AMOSTRAS

Foram utilizados materiais de referência certificados (CRM's) e amostras reais que são descritos a seguir.

3.3.1 Materiais de referência certificados BAM

Neste trabalho foram usados os seguintes materiais de referência BAM (Federal Institute for Materials Research and Testing) de cobre: BAM-M381, BAM-M382, BAM-M383 e BAM-M384. Todos foram certificados por 16 laboratórios que usaram diferentes técnicas instrumentais. A Figura 18 mostra o CRM BAM-M384 e os cavacos (pequenos pedaços) de cobre que foram retirados com auxílio de um torno mecânico. Estes cavacos são pesados ($0,500 \pm 0,005$ g) e solubilizados para o ICP-MS. Para uso no DC-ARC OES os cavacos são pesados ($0,500 \pm 0,005$ g) e prensados em uma prensa hidráulica para preparação de pastilhas.



Figura 18 – CRM BAM-M384.

3.3.2 Materiais de referência certificados – NIST

Quanto aos materiais de referência NIST (*National Institute of Standards and*



Technology, antigo *National Bureau of Standards*) usou-se: NBS-II (NIST 495), NBS-III (NIST 496) e NBS-IV (NIST 457). Estes CRMs são utilizados nas curvas de calibração e verificação diária do DC-ARC OES. A Figura 19 mostra o CRM NBS-IV. Este material é recebido na forma de bastão, que necessita ser transformado em fio (em uma trefila) para ser picotado em pequenos pedaços com cerca de 0,5 g. Estes pedaços são solubilizados para uso no ICP-MS ou prensados para obtenção de pastilhas que vão ser utilizadas no DC-ARC OES.

Figura 19 – CRM NBS-IV: bastão, fio, pedaços e pastilhas.

3.3.3 Bobinas

As bobinas utilizadas foram: 1, 2, 3, 579448, 579460, 579463, 579466, 580364, 580365. Estas amostras são provenientes do produto final obtido na unidade de

laminação, denominado vergalhão de 8 mm de diâmetro (Figura 20). As bobinas são prensadas (espatuladas) e em seguida puncionadas em um puncionador pneumático para obtenção de pastilhas com cerca de 0,5 g, que são solubilizadas para uso no ICP-MS ou utilizadas diretamente no DC-ARC OES. A figura 21 mostra a bobina espatulada e puncionada.



Figura 20 – Vergalhão de 8 mm (bobina).



Figura 21 – Amostra de bobina espatulada e puncionada.

3.3.4 Cone

As amostras de cone são coletadas após o forno de fusão da unidade de laminação. A amostragem é realizada em intervalos de 1,5 horas e têm o objetivo de monitorar as impurezas no vergalhão de cobre (bobina). As figuras 22 e 23 mostram a furadeira de bancada e o cone com os respectivos cavacos.



Figura 22 – Furadeira empregada para retirada de cavacos nas amostras de cone.



Figura 23 - Amostra de cone com os cavacos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sucesso do método analítico a ser empregado na determinação de impurezas do cobre eletrolítico, depende do conjunto das melhores condições para obtenção de resultados que atendam aos limites de detecção e de quantificação, faixa linear de trabalho, efeito de matriz e precisão e exatidão necessários para a caracterização do cobre de alta pureza. A seguir são apresentados os resultados obtidos visando a otimização destes parâmetros operacionais.

4.1. SELEÇÃO DE ISÓTOPOS

Foram selecionados os seguintes isótopos para desenvolvimento da metodologia: ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{68}Zn , ^{75}As , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{82}Se , ^{107}Ag , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{128}Te , ^{208}Pb e ^{209}Bi .

Os isótopos foram escolhidos de acordo com as abundâncias e a possibilidade de interferências identificadas na matriz estudada com auxílio de tabelas [PODLAHA,2008], [MAY, 1998] e de informações obtidas dos relatórios analíticos emitidos pelo fabricante (*Thermo Electron Corporation*) do ICP-MS modelo *XSeriesII*.

- ✓ **^{52}Cr** : é o isótopo mais abundante (83,789%). Sofre interferências por $^{36}\text{Ar}^{16}\text{C}$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, $^{36}\text{Ar}^{15}\text{NH}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$, que são compensadas com o uso da célula de colisão (99% He e 1% NH_3).
- ✓ **^{55}Mn** : é monoisotópico. Sofre interferências por parte do $^{38}\text{Ar}^{17}\text{O}$, $^{38}\text{Ar}^{18}\text{OH}$, $^{36}\text{Ar}^{18}\text{OH}$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{NH}$, $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$, que não foram significativas nos resultados.
- ✓ **^{56}Fe** : é o isótopo mais abundante (91,72%). Sofre interferência severa do $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ que só pode ser eliminada com o uso da célula de colisão (mistura 99% He e 1% NH_3).
- ✓ **^{57}Fe** : é o terceiro isótopo em abundância (2,2%). Também sofre interferências, em menor extensão, dos poliatômicos do Ar que estão presentes em grande quantidade, sendo portanto também necessário o uso da célula de colisão (mistura 99% He e 1% NH_3).
- ✓ **^{59}Co** : é monoisotópico. Sofre interferências predominantes de $^{40}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$ e $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$, que não foram significativas porque o F, Ca e Mg não

estão presentes nas amostras. A interferência do $^{40}\text{Ar}^{18}\text{OH}^+$ não foi significativa.

- ✓ ^{60}Ni : não é o isótopo mais abundante (26,2%), mas sofre menos interferências (somente por poliatômicos de Ca que não estão presentes nas amostras) que o ^{58}Ni (68,1% - $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{17}\text{OH}^+$).
- ✓ ^{68}Zn : é terceiro isótopo mais abundante (18,8%), mas sofre menos interferências dos poliatômicos de Cr ($^{50}\text{Cr}^{18}\text{O}$ e $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}$) que o ^{66}Zn (27,9% - $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}$). A interferência do poliatômico $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2$ não foi significativa. O isótopo mais abundante é o ^{64}Zn (48,6%) que sofre interferência do Ni.
- ✓ ^{77}Se : não é o isótopo mais abundante (7,63%), mas não sofre interferências relevantes em meio HNO_3 .
- ✓ ^{78}Se : é mais abundante (23,78%) que o isótopo ^{77}Se , mas sofre interferência dos poliatômicos $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ e $^{39}\text{Ar}_2$ que foram compensadas pelo uso da célula de colisão (mistura 99% He e 1% NH_3).
- ✓ ^{107}Ag : é o isótopo mais abundante (51,84%) e não sofre interferências de poliatômicos na matriz estudada.
- ✓ ^{118}Sn : é o segundo isótopo mais abundante (24,23%) e não sofre interferência do **Te**, que está presente nas amostras.
- ✓ ^{121}Sb : é o isótopo mais abundante (57,36%) e não sofre interferências na matriz estudada.
- ✓ ^{128}Te : é o segundo isótopo mais abundante (31,69%) e não sofre interferência do Ba, que está presente nas amostras.
- ✓ ^{208}Pb : é o isótopo mais abundante (52,4%) e não sofre interferências na matriz estudada.
- ✓ ^{209}Bi : é monoisotópico e não sofre interferências na matriz estudada.

4.2. EMPREGO DA CÉLULA DE COLISÃO

O instrumento foi operado nos modos padrão e CCT (célula de colisão que utiliza 1,0% (v v^{-1}) NH_3 em 99% (v v^{-1}) He) com comutação automática. Os isótopos selecionados no modo normal de operação do equipamento foram: ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{68}Zn , ^{75}As , ^{107}Ag , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{128}Te , ^{208}Pb e ^{209}Bi . Para o modo com célula de colisão, os isótopos foram: ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{57}Fe e ^{77}Se . A mistura 7,0% (v v^{-1}) H_2 em 93%

(v v⁻¹) He foi testada mas não apresentou bons resultados para o isótopo ⁵⁶Fe quando determinado no material de referência certificado NBS-IV (Tabela 8). Para esta avaliação, foi utilizada uma mesma solução do NBS-IV que foi quantificada em três dias diferentes. Foi selecionado o isótopo ⁵⁶Fe porque este sofre maior interferência do poliatômico ⁴⁰Ar¹⁶O que o ⁵⁷Fe, o que permite uma melhor avaliação da eficiência das misturas gasosas na célula de colisão. Avaliando os resultados, podemos concluir que a mistura de He/H₂ não foi eficiente para eliminar a interferência deste poliatômico na matriz de cobre.

Tabela 8 - Determinação de ferro no CRM NBS-IV, com uso de CCT e diferentes misturas gasosas.

Mistura de gases	⁵⁶Fe	NBS-IV Valor certificado
CCT He/H ₂	5,12 ± 0,43	2,0 ± 0,1
CCT He/NH ₃	2,13 ± 0,06	2,0 ± 0,1

A sequência proposta para determinação foi primeiro o modo padrão e depois a célula de colisão, porque desta forma o equipamento retorna ao modo padrão no final da quantificação e corta o fluxo do gás, evitando o consumo contínuo. Foi utilizado um *delay* de 60s, antes e depois do uso da célula de colisão, que é suficiente para estabilizar o sinal e reduzir o background [OLIVEIRA, 2006].

4.3. OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS

O sistema de introdução de amostra utilizado é constituído de uma câmara de nebulização Peltier com pérola de impacto, tocha de quartzo de parte única com injetor de 1,5 mm e nebulizador pneumático concêntrico de vidro tipo *Meinhard*.

A temperatura da câmara Peltier utilizada nos experimentos foi de 3°C. Uma redução da temperatura de 3°C para 1°C aumenta a sensibilidade em cerca de 20%, mas também aumenta a probabilidade de congelamento da solução. O nebulizador foi otimizado com um fluxo de gás na faixa de 0,87 a 0,92 L min⁻¹. Este ajuste depende da otimização diária (tune) do equipamento.

O efeito da vazão de bombeamento da amostra foi estudado para os valores de 10, 15, 20 e 30 rpm, aspirando-se a solução de otimização diária do tune (10 ng L⁻¹). Apesar do aumento da vazão ser diretamente proporcional à intensidade, foi selecionado o valor de 20 rpm porque esta vazão atende os valores mínimos das intensidades do ⁷Li, ¹¹⁵In e ²³⁸U (60.000, 400.000 e 800.000, respectivamente na solução de otimização diária do tune com 10 ng L⁻¹) e preserva por mais tempo o cone amostrador e o *skimmer*. Quando é utilizada a vazão de 30 rpm, a deposição dos íons de cobre (~200 µg g⁻¹ nas soluções de medida) reduz o tempo de uso do cone amostrador e do *skimmer*.

Outro parâmetro importante de ajuste para minimizar a deposição dos íons de cobre é o *sampling depth*, que é a distância entre a tocha e o sample cone. O tune automático geralmente ajusta esta distância para aproximadamente 145, mas o aumento para a faixa de 180 a 220 preserva mais os cones. Este aumento da distância só pode ser efetuado quando a sensibilidade do equipamento permitir este ajuste, ou seja, quando as intensidades do ⁷Li, ¹¹⁵In e ²³⁸U atenderem os valores mínimos necessários para quantificar os analitos de interesse. Se esta distância for reduzida para 70, em aproximadamente dois dias de uso o cone amostrador fica visivelmente impregnado com cobre. Quando estes e os outros parâmetros otimizados pelo *tune* diário e pela diluição da amostra estiverem ajustados, pode-se utilizar o cone amostrador e o *skimmer* por um período de cerca de seis dias de operação, sem necessidade de substituição. As mangueiras da bomba peristáltica foram substituídas após o mesmo período. Estes procedimentos de manutenção viabilizam o uso do ICP-MS na rotina analítica de 24h.

4.4. TIPOS DE CONE E SKIMMER E PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA

Foram utilizados sample cones de níquel e platina. O desempenho analítico foi semelhante para os dois cones. O cone de platina é mais resistente à temperatura e portanto tem uma vida útil mais longa, mas tem um custo muito elevado. O cone de níquel foi selecionado para as análises de rotina porque tem desempenho analítico adequado e menor custo. O único *skimmer* testado foi o de níquel, porque não havia nenhum *skimmer* de platina disponível. Foi constatado que o *skimmer* é o cone onde

mais ocorre a deposição dos íons de cobre. No cone amostrador ocorre maior depósito de carbono. Foram testados diferentes procedimentos de limpeza do cone amostrador e do *skimmer*, com o uso de soluções de ácido acético (5, 10, 15 e 20% v v⁻¹) no ultra-som e, em seguida, com solução extran Merck^R 5% v v⁻¹, também no ultra-som por cerca de 30 min. O ácido acético é muito eficiente para remoção do cobre, mas com o tempo atacou a superfície de níquel (foi possível visualizar a cor avermelhada do cobre, que se encontra abaixo da superfície do níquel) dos cones, provavelmente porque a concentração da solução selecionada (20%) não foi adequada. As outras soluções menos concentradas não foram testadas durante um maior tempo, para avaliar o desgaste na superfície dos cones. A solução de *extran* 5% não foi eficiente quando utilizada por 30 min., mas quando os cones foram deixados nesta solução durante 24 horas e depois colocados no ultra-som durante 30 min., a limpeza foi adequada e não atacou a superfície dos mesmos. Outra vantagem da solução de *extran*, é que ela é mais eficiente que o ácido acético para remoção da camada de carbono depositada nos cones. Este procedimento foi selecionado e está sendo utilizado para limpeza dos cones. As figuras 24 e 25 exibem as fotos do *skimmer* antes e depois da limpeza com ácido acético e *extran*, ambas com auxílio do ultra-som e após uma semana de uso na rotina analítica. As fotos foram tiradas em um microscópio. Pode-se observar o depósito de íons de cobre (pontos avermelhados) antes da limpeza, em torno do orifício do *skimmer*.

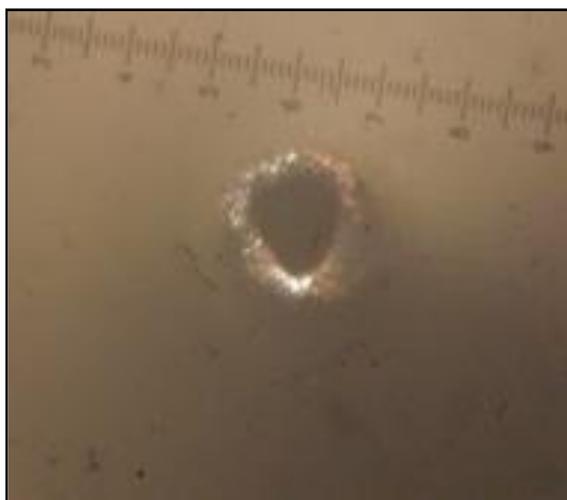


Figura 24 – Skimmer antes da limpeza com uso contínuo durante uma semana.

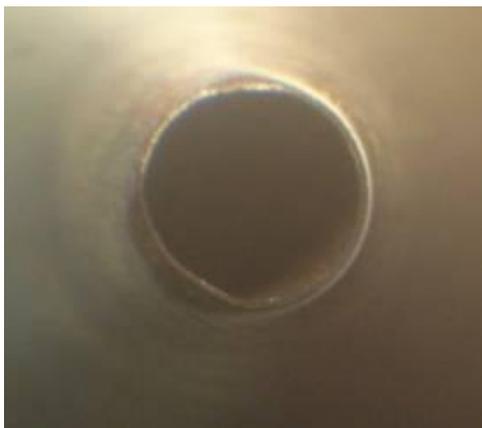


Figura 25 – Skimmer depois da limpeza com uso contínuo durante uma semana.

4.5. ESTRATÉGIAS DE PREPARO DE AMOSTRAS

Os materiais de referência certificados e as amostras de cobre foram digeridas em um bloco digestor Hotblock^R SC 100. Foram utilizados frascos de polipropileno graduados SCP SCIENCE^R, certificados em volume ($50 \pm 0,2$ mL) e também em relação à concentração de metais.

Inicialmente os testes foram realizados pesando-se $0,500 \pm 0,005$ g da amostra em três replicatas, com uso de balança analítica. Essa massa foi escolhida porque é a mesma utilizada na técnica de DC-ARC OES. Depois de transferir a amostra para o frasco de polipropileno, adicionou-se 10 mL de HNO_3 1:1 v v⁻¹ (HNO_3 P.A destilado em um sub-boiling Milestone com potência de 25%), para reagir a frio até que a reação ficasse mais branda (redução da emissão de vapores nitrosos). Em seguida os frascos foram colocados no bloco digestor à 70°C durante 10 min. até dissolução total das amostras. Depois de avolumar os frascos para 50 mL, foram retiradas alíquotas para uma diluição final de 2000 vezes. A dissolução foi realizada em sistema aberto e fechado, ou seja, com os frascos sem e com tampa. Observou-se que as tampas estavam sendo atacadas imediatamente após a dissolução e os frascos após um ou dois dias de uso contínuo. Também se constatou que os resultados da Ag estavam apresentando erros positivos intermitentes, quando as aberturas eram realizadas em sistema fechado, mesmo com o uso de frascos e tampas novas. Devido a esta possível fonte de contaminação da Ag, pode-se selecionar o sistema aberto. Também foram testados frascos de PFA (*perfluoroalkoxy*) nos dois sistemas, e não se observou nenhum ataque nos frascos ou nas tampas. A desvantagem destes frascos é que eles não são graduados e são

opacos, não permitindo com isso a confirmação do volume e a visualização da qualidade da dissolução da amostra. A visualização da amostra após a dissolução é importante, porque algumas vezes pequenos pedaços de cobre ficam aderidos às paredes do frasco e, portanto, não são solubilizados totalmente. Por isso, é importante a utilização do frasco seco durante a pesagem da amostra. A limpeza do frasco, após descarte da solução da amostra, realizou-se com o uso de uma solução de HNO_3 2% ($v v^{-1}$), seguida por duas rinsagens com água ultrapura. As amostras foram quantificadas no ICP-MS durante aproximadamente um mês, mas a concentração dos íons de cobre ($\sim 500 \mu\text{g g}^{-1}$) na solução final danificou o *skimmer* e o detector do equipamento. A Figura 26 permite constatar os danos causados ao *skimmer*, na região do orifício, devido à concentração de cobre, enquanto a Figura 27, exibe um *skimmer* novo. O laboratório da Thermo usou diluições de 1000 e 2000 vezes nos CRMs (tabelas 14 a 16) e nas bobinas (tabelas 17 a 25) analisadas. Se estas diluições fossem empregadas em uma rotina de 24 horas de análises, provocaria os mesmos efeitos citados acima. Lange em 2008, descreve o uso concentrações de no máximo $400 \mu\text{g g}^{-1}$ de cobre em solução para minimizar efeitos de *drift*.



Figura 26 – Danos causados por íons de cobre no skimmer com uso contínuo durante aproximada-mente 1 mês.

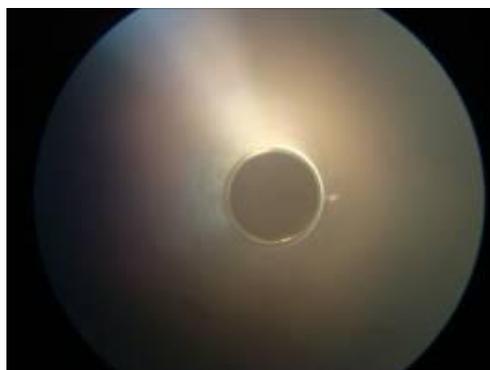


Figura 27- Skimmer novo.

Após a introdução contínua das amostras de cobre na rotina analítica, o depósito deste metal no *skimmer* degrada a sensibilidade, o que resulta em drifts que só podem ser corrigidos com uma nova curva analítica ou por aspiração de uma solução de HNO_3 2% ($v v^{-1}$) durante alguns minutos. Devido a esses efeitos deletérios dos íons de cobre, foi necessário aumentar a diluição da amostra para 5000 vezes de forma a obter uma concentração de aproximadamente $200 \mu\text{g g}^{-1}$ de cobre na solução de leitura. A concentração de $200 \mu\text{g g}^{-1}$ de cobre preserva a superfície do cone amostrador e do *skimmer* por mais tempo, permitindo o uso

contínuo destes cones e da tocha durante um período de aproximadamente seis dias. Também foi realizado um estudo com o objetivo de comparar os desvios padrão relativos percentuais (%RSD) obtidos, pesando-se diferentes massas ($0,010 \pm 0,001$; $0,050 \pm 0,005$; $0,200 \pm 0,002$ e $0,500 \pm 0,005$ g) do CRM BAM-M382. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 28.

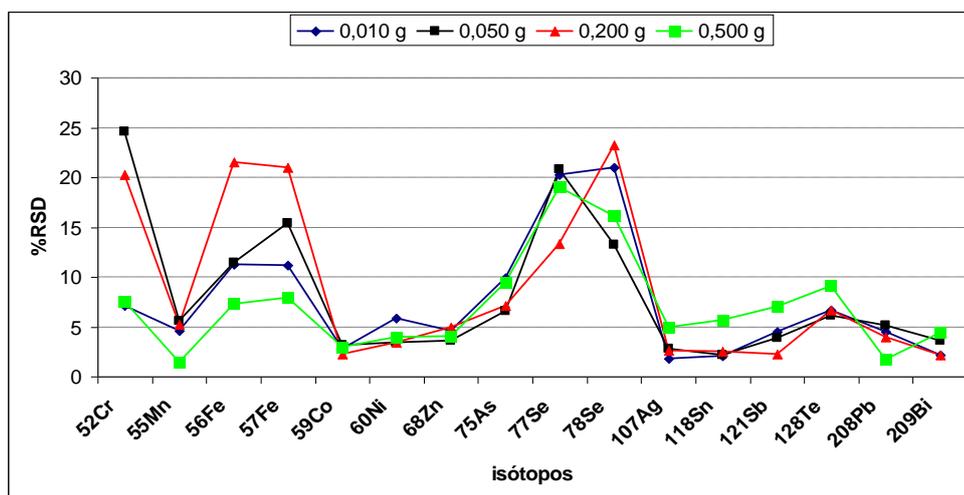


Figura 28 – Resultados obtidos com diferentes massas (n=7) do CRM BAM-M382.

Observa-se que os %RSD obtidos seguem o mesmo perfil para as diferentes massas dos isótopos avaliados, com exceção do ^{56}Fe e ^{57}Fe na massa 0,2 g que apresentaram resultados maiores. Provavelmente houve contaminação nas amostras ou a variação foi devido a alguma instabilidade da célula de colisão. Para todas as massas, os isótopos do Fe, Se e Cr (0,050 e 0,200 g) tiveram desvios maiores, o que reforça a hipótese da influência da célula de colisão nos resultados porque todos estes isótopos são quantificados no modo CCT. Apesar da massa de $0,010 \pm 0,001$ g exigir maior critério na pesagem, ela foi selecionada porque têm as seguintes vantagens: a) a diluição pode ser realizada no mesmo frasco usado para dissolução da amostra, minimizando possíveis contaminações com ponteiras e reduzindo o tempo de preparo; b) a dissolução da amostra é mais rápida (5 minutos); c) ocorre redução na emissão de vapores nitrosos. Essa massa foi selecionada apenas para as amostras de cone, que são analisadas com muita frequência (a cada 1,5 h) e os resultados devem ser informados o mais breve possível à produção. Para as amostras de materiais de referência certificados e bobinas empregou-se massa de 0,500 g.

Algumas estratégias de calibração foram testadas, conforme se seguem: 1) calibração externa com soluções padrão em meio HNO_3 2% ($v v^{-1}$) e uso de padrões

internos; 2) calibração por adição de analito em uma única amostra de material de referência certificado de cobre (analisando as outras amostras com esta curva de calibração); 3) calibração com materiais de referência certificados de cobre. A calibração selecionada foi a externa com soluções padrão em meio HNO_3 2% (v v^{-1}) e uso de padrões internos porque é mais rápida, a possibilidade de contaminação é menor e existe grande disponibilidade de soluções padrão com rastreabilidade para todos os analitos. A confecção de soluções padrão com cobre (matrização) foi descartada devido à dificuldade de obtenção de um cobre com concentração de impurezas que não interfiram na determinação dos analitos. Foram selecionados os seguintes elementos para padrões internos: ^{51}V , ^{89}Y e ^{205}Tl [LANGE, 2008] com concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Estes padrões internos foram interpolados no método da seguinte forma: o ^{51}V e o ^{89}Y servem de referência para os analitos entre o ^{52}Cr e o ^{78}Se (isótopos de massas leves); o ^{89}Y e o ^{205}Tl são referência entre a ^{107}Ag e o ^{128}Te (isótopos de massas médias); o ^{205}Tl é referência para o ^{208}Pb e para o ^{209}Bi (isótopos mais pesados). Mesmo com a diluição de 5000 vezes, o *drift* (variações nos sinais) de matriz provocado pelo efeito da concentração de $200 \mu\text{g g}^{-1}$ dos íons de cobre [LANGE, 2008] atinge pouco mais de 20% após 24h de operação do ICP-MS, sem que seja efetuada uma nova curva analítica, conforme se vê em gráfico abaixo, Figura 29.

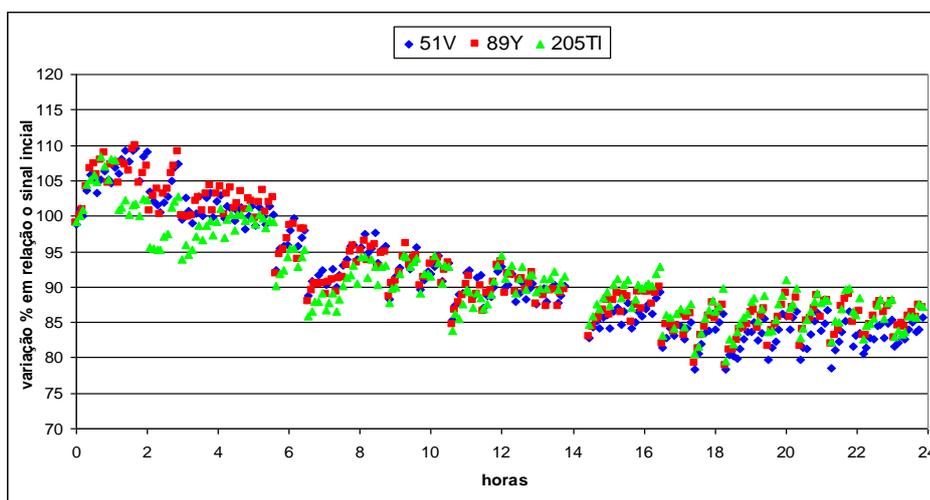


Figura 29 – Percentual de variação dos padrões internos para um período de 24 h.

A partir do gráfico, pode-se avaliar também que após cerca de 16 horas de análise contínua, o percentual de variação das contagens referentes aos padrões internos (*drift*) se estabilizou em um valor menor que 25%. O *drift*, descrito anteriormente, permitiu que o espectrômetro fosse usado durante 24h, sem que

fosse necessário realizar nova curva analítica, reduzindo-se, assim, o tempo das análises, as quais devem ser informadas à operação, o mais breve possível. O %RSD para os três padrões internos foram muito próximos, cerca de 8%, indicando que não se observou muita diferença nas variações dos sinais para os isótopos leves, médios e pesados.

4.6. PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO

Os parâmetros de desempenho avaliados foram os limites de detecção e de quantificação (no cobre), faixa linear de trabalho, efeito de matriz, precisão e exatidão. Os limites de detecção (LOD = 3 s do branco) e quantificação (LOQ = 10 s do branco) nas amostras de cobre são mostrados na Tabela 9. O branco usado foi uma solução de HNO₃ 2% v v⁻¹ com adição dos padrões internos (V, Y e TI).

Também são mostrados na mesma tabela os limites de quantificação do DC-ARC OES Caraíba, os limites de detecção do ICP-MS da Thermo e os encontrados na literatura [LANGE, 2008] para comparação com o ICP-MS Caraíba. A faixa linear estudada foi de 0,01 a 2 ng g⁻¹. Nas análises de rotina, foram utilizadas curvas analíticas com soluções padrão de 0,5; 1,0 e 2 ng g⁻¹. O efeito de matriz devido à alta concentração dos íons de cobre (~200 µg g⁻¹) não provocou alterações significativas nos resultados dos CRMs, conforme mostrado nas tabelas 10 a 16. Para verificação da exatidão e precisão, foram utilizados os materiais de referência certificados e ensaios interlaboratoriais sendo que a maioria das recuperações obtidas foram entre 80 e 120% e %RSD menores que 10% (Se < 20%). Os %RSD para diferentes massas de amostra (CRM BAM-M382) são mostrados no gráfico da Figura 29.

Tabela 9 – Limites de detecção e quantificação no cobre em µg g⁻¹

Analitos	LOD ICP-MS	LOD ICP-MS	LOD ICP-MS	LOQ ICP-MS	LOQ DC-ARC OES
	Caraíba	Thermo	LANGE, 2008	Caraíba	Caraíba
Ag	0,002	0,007	0,0004	0,01	1,0
As	0,01	0,01	0,04	0,02	0,5
Bi	0,002	0,005	0,0007	0,01	0,1
Co	0,001	0,003	0,001	0,005	0,5
Cr	0,004	0,005	0,04	0,01	0,5
Fe	0,008	0,01	0,8	0,02	1,0
Mn	0,003	0,002	0,08	0,01	0,5
Ni	0,004	0,001	0,0003	0,01	1,0
Pb	0,004	0,007	0,0001	0,01	0,2
Sb	0,002	0,007	0,00007	0,01	1,0
Se	0,02	0,09	0,005	0,07	1,0
Sn	0,004	0,007	0,0002	0,01	0,5
Te	0,009	0,004	0,04	0,03	0,5
Zn	0,02	0,01	0,03	0,06	1,0

4.7. APLICAÇÃO EM MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS E AMOSTRAS REAIS

As tabelas a seguir exibem os resultados de análise obtidos com as técnicas de ICP-MS e DC-ARC OES do laboratório da Caraíba Metais S/A e com outras técnicas instrumentais em laboratórios externos. As tabelas de 10 a 16 evidenciam os resultados dos materiais de referência certificados do BAM [BAM, 2011] e do NIST [NIST, 2011]. Os traços (-) nas tabelas de 10 a 13 indicam que os analitos não foram quantificados pelo laboratório participante. Os dados entre parêntesis referem-se a valores indicativos e (NA) indica que o cálculo da % de recuperação não se aplica porque o valor certificado foi expresso como menor que o limite de quantificação.

Tabela 10 – Resultados obtidos para o CRM BAM-M381 em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n=3 para resultados Caraíba)
Tabela adaptada do certificado do CRM BAM-M381 [BAM, 2011]

	Ag	As	Bi	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Te	Zn
Valor certificado	< 1	< 0,5	< 0,3	< 0,3	< 0,4	3,3 ± 0,2	0,22 ± 0,03	0,7 ± 0,2	0,59 ± 0,07	< 1	(< 1)	3,86 ± 0,25	(< 0,3)	5,3 ± 0,3
ICP-MS Caraíba	0,21 ± 0,05	0,29 ± 0,04	<0,05	<0,1	<0,2	3,94 ± 0,02	0,22 ± 0,02	0,54 ± 0,05	0,56 ± 0,01	<0,2	0,28 ± 0,03	3,89 ± 0,05	<0,1	4,49 ± 0,20
% recuperação	NA	NA	NA	NA	NA	119	100	77	95	NA	NA	101	NA	85
DC-ARC OES Caraíba	1,08 ± 0,01	<0,5	0,18 ± 0,01	< 0,5	<0,5	3,08 ± 0,50	<0,5	< 1	0,58 ± 0,05	< 1	<1	3,23 ± 0,37	<0,5	4,89 ± 2,97
% recuperação	NA	NA	NA	NA	NA	93	NA	NA	98	NA	NA	84	NA	92
Técnica analítica	Resultados dos laboratórios participantes da certificação do BAM-M381													
ICP-MS	0,14	-	0,02	0,038	0,13	3,34	0,21	0,665	0,532	0,01	< 1	3,397	< 0,1	5,54
	0,16	-	-	0,043	0,208	-	0,23	0,983	0,562	0,05	< 1	3,91	< 0,1	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,3	-0,22	-
DC-ARC OES	0,40	0,383	0,05	-	-	-	-	0,70	0,583	0,435	-	4,40	< 0,15	-
		0,38	0,20	-	-	-	-	-	0,617	0,56	-	-	-	-
spark OES	-	0,40	0,20	0,22	0,12	3,17	0,22	0,82	0,74	1,00	0,2	3,87	< 0,2	4,7
	-	-	-	-	-	3,25	-	-	-	-	0,3	4,108	-	5,78
	-	-	-	-	-	3,48	-	-	-	-	-	-	-	-
LA-ICP-MS	0,13	0,05	0,02	0,03	0,05	3,29	0,22	0,62	-	0,05	-	3,65	-	5,46
ETAAS	0,10	0,21	-	-	0,07	-	0,217	0,49	0,54	-	-	3,78	< 0,1	-
	-	-	-	-	-	-	0,282	-	-	-	-	-	-	-
ICP OES	0,72	-	-	-	-	3,21	0,212	0,713	-	-	< 0,81	3,412	< 1,71	5,23
	-	-	-	-	-	2,86	0,167	0,63	-	-	-	3,768	< 15	5,3
	-	-	-	-	-	2,97	0,2	-	-	-	-	-	-	5,37
GD OES	-	-	-	0,223	0,167	3,28	-	0,954	0,558	0,05	-	-	-	4,83
NAA	0,14	-	-	0,07	0,072	-	-	-	-	-	-	-	-	-
XRFS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,02	-
photometry	-	-	-	-	-	3,86	-	-	-	-	-	-	-	-

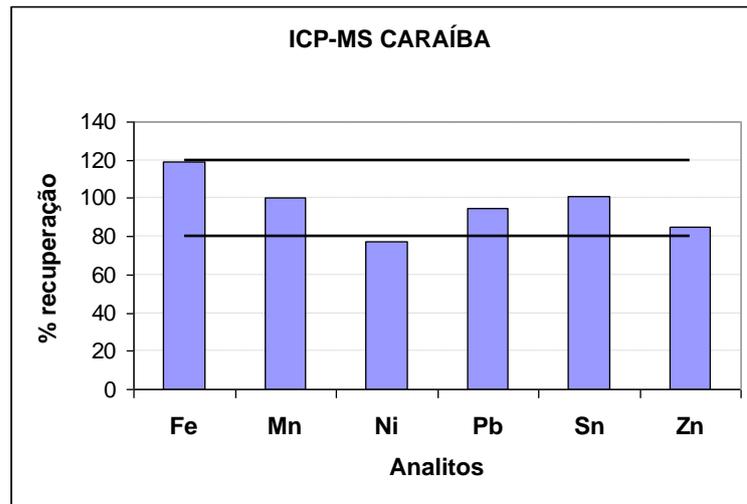


Figura 30 – Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M381 (tabela 10) empregando a técnica ICP-MS.

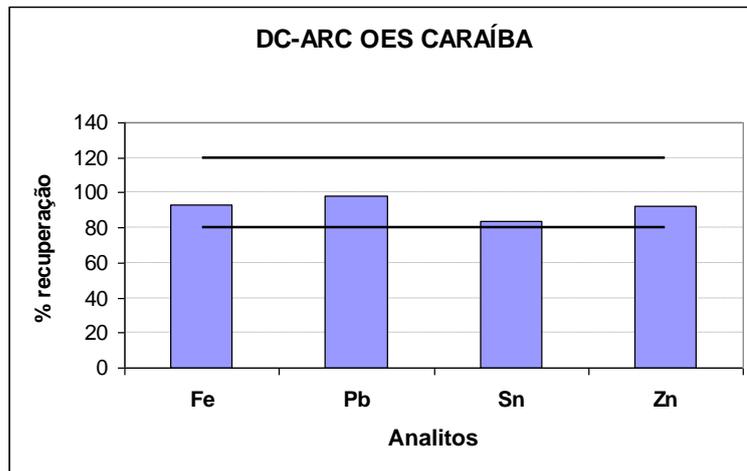


Figura 31 - Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M381 (tabela-10) empregando a técnica DC-ARC OES.

Para o ICP-MS, os percentuais de recuperação para Fe, Mn, Pb, Sn e Zn estão dentro da faixa de variação estabelecida (20%) que está representada pelas linhas contínuas horizontais no gráfico da Figura 30. Apenas a recuperação do Ni apresentou valor um pouco abaixo (77%) do estabelecido. Além disso, foi possível quantificar também Ag, As e Se. (mesmo sendo expressos como menores que os limites de quantificação no certificado) Os resultados obtidos quando foi empregada a técnica DC-ARC OES, mostrados na Figura 31, se encontraram dentro da faixa para Fe, Pb, Sn e Zn, mas não foi possível quantificar Mn, Ni, As e Se porque as concentrações estão abaixo do LOQ, o que mostra o melhor desempenho do ICP-MS em relação a este parâmetro. Também se pode notar que a Ag foi quantificada no DC-ARC OES, mas o resultado foi muito alto quando comparado com o ICP-MS

Caraíba e com os outros resultados das técnicas empregadas na certificação do BAM-M381, mesmo considerando que o valor certificado foi expresso como < 1 . Para o Bi, pode se observar que os valores obtidos pelas técnicas de ICP-MS e LA-ICP-MS dos laboratórios participantes da certificação são cerca de 10 vezes menores que os resultados das técnicas de DC-ARC OES e spark OES. Provavelmente não existe problema em relação à dissolução da amostra, porque na técnica de LA-ICP-MS a amostra é analisada na forma sólida e mesmo assim o resultado foi muito menor.

Tabela 11– Resultados obtidos para o CRM BAM-M382 em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n=7 para resultados Caraíba)
Tabela adaptada do certificado do CRM BAM-M382 [BAM, 2011]

	Ag	As	Bi	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Te	Zn
Valor certificado	1,8 ± 0,2	(0,6 ± 0,2)	0,53 ± 0,03	0,73 ± 0,07	0,56 ± 0,06	6,0 ± 0,4	0,76 ± 0,06	1,7 ± 0,2	1,0 ± 0,2	0,7 ± 0,2	0,6 ± 0,1	4,29 ± 0,21	0,61 ± 0,06	6,0 ± 0,5
ICP-MS Caraíba	1,7 ± 0,1	0,5 ± 0,0	0,53 ± 0,13	0,65 ± 0,05	0,46 ± 0,06	6,5 ± 0,3	0,75 ± 0,01	1,7 ± 0,2	1,0 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	4,13 ± 0,36	0,57 ± 0,08	6,5 ± 0,4
% recuperação	94	87	100	89	82	108	99	101	97	87	87	96	93	108
DC-ARC OES Caraíba	2,28 ± 0,03	0,91 ± 0,13	0,56 ± 0,03	1,75 ± 0,20	0,92 ± 1,77	5,44 ± 1,77	0,77 ± 0,21	2,31 ± 0,29	0,93 ± 0,08	<1	<1	3,98 ± 0,61	0,68 ± 0,10	5,78 ± 3,20
% recuperação	127	152	106	240	164	91	101	136	93	NA	NA	NA	111	96
Técnica analítica	Resultados dos laboratórios participantes da certificação do BAM-M382													
ICP-MS	1,40	0,44	0,48	0,638	0,53	5,7	0,592	1,286	0,512	0,593	-	3,82	0,573	6,11
	2,00	-	0,54	0,66	0,57	6,59	0,656	1,77	0,97	0,643	-	4,522	0,663	-
	2,13	-	0,57	0,73	0,62	-	0,78	2,24	1,49	-	-	-	-	-
	-	1,00	-	-	0,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC-ARC OES	1,91	0,657	0,51	-	-	6,3	-	1,447	1,038	0,818	-	3,93	0,678	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	0,98	-	-	-	-
spark OES	2,02	0,432	0,49	0,72	0,52	6,42	0,8	1,5	1,192	1,02	0,56	4,53	-	5,45
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,616	4,9	-	6,84
	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3	-	0,73	-	-	-
LA-ICP-MS	1,86	0,445	0,54	0,59	0,413	6,22	0,725	1,722	0,927	0,577	0,552	4,238	0,586	5,99
ETAAS	1,86	-	-	0,81	0,502	5,15	0,762	1,405	0,719	0,461	0,462	4,423	0,47	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	1,005	0,602	0,54	-	0,66	-
ICP OES	0,95	< 0,63	-	0,67	0,49	4,51	0,71	1,554	0,823	-	-	4,145	-	5,97
	1,93	-	-	-	-	5,91	0,905	-	-	-	-	4,195	-	6,22
	1,32	-	-	-	4,27	-	6,37							
	1,89	-	-	-	-	-	-							
GD OES	1,76	-	-	0,9	0,686	6,38	-	-	-	-	-	-	-	5,21
NAA	1,96	-	-	0,7	0,53	-	0,72	2,12	1,352	0,634	0,574	-	-	-
XRFS	2,38	-	0,542	-	-	0,608	-							
photometry	-	-	-	-	-	6,63	-	-	-	0,657	-	-	-	-
PAA	1,57	0,73	-	0,93	-	4,2	-	-						

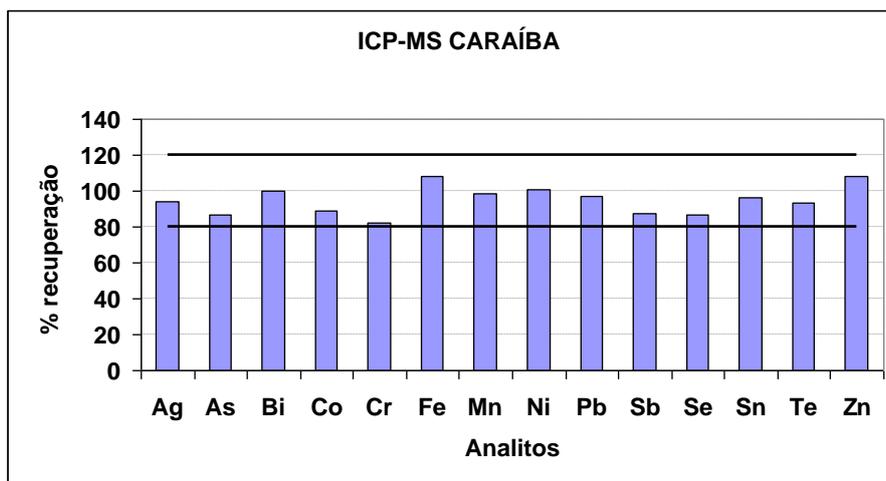


Figura 32 – Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M382 (tabela-11) empregando a técnica ICP-MS.

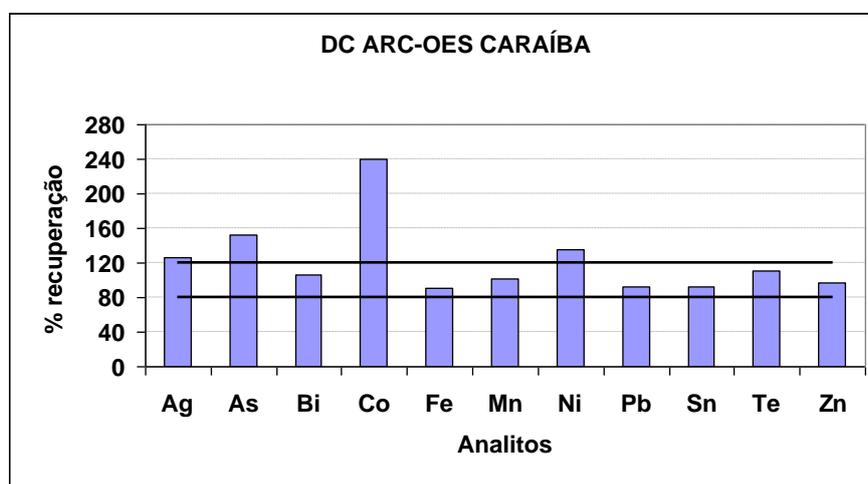


Figura 33 - Percentuais de recuperação dos analitos da amostra RM BAM-M382 (tabela-11) empregando a técnica DC-ARC OES.

Para a amostra do CRM BAM-M382 todos os resultados obtidos pela técnica ICP-MS estão dentro da faixa de variação estabelecida (Figura 32). Para a técnica DC-ARC OES, foram obtidos resultados elevados para Co e Ni o que indica que o equipamento não está respondendo adequadamente para estes elementos (Figura 33). Também para esta amostra verifica-se melhor desempenho do ICP-MS. Esta amostra BAM-M382 foi selecionada para verificação diária do desempenho do ICP-MS na rotina analítica, porque quase todos os valores são certificados e próximos das concentrações obtidas nas amostras reais.

Tabela 12 – Resultados obtidos para o CRM BAM-M383 em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n=3 para resultados Caraíba)
Tabela adaptada do certificado do CRM BAM-M383 [BAM, 2011]

	Ag	As	Bi	Co	Cr	Fe*	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Te	Zn
Valor certificado	4,7 ± 0,2	1,93 ± 0,15	1,02 ± 0,09	1,37 ± 0,05	1,03 ± 0,09	10,9 ± 0,5	1,27 ± 0,05	3,59 ± 0,21	1,31 ± 0,20	1,44 ± 0,17	(1,16 ± 0,19)	4,7 ± 0,6	1,40 ± 0,16	(7,8 ± 0,4)
ICP-MS Caraíba	4,49 ± 0,05	1,96 ± 0,06	1,05 ± 0,02	1,19 ± 0,02	1,00 ± 0,03	12,7 ± 0,17	1,22 ± 0,02	3,64 ± 0,06	1,44 ± 0,07	1,42 ± 0,02	1,32 ± 0,06	4,88 ± 0,08	1,25 ± 0,05	7,03 ± 0,23
% recuperação	96	102	103	87	97	123	96	79	110	99	114	104	89	90
DC-ARC OES Caraíba	4,50 ± 0,18	2,01 ± 0,47	1,03 ± 0,08	1,34 ± 0,39	1,04 ± 0,73	11,2 ± 3,0	1,31 ± 0,46	5,03 ± 0,61	1,24 ± 0,12	1,27 ± 0,34	1,27 ± 0,23	4,23 ± 0,42	1,36 ± 0,13	8,09 ± 0,91
% recuperação	96	104	101	98	101	102	103	140	95	88	109	90	97	104
Técnica analítica	Resultados dos laboratórios participantes da certificação do BAM-M383													
ICP-MS	4,65	1,74	1,08	1,342	0,973	-	1,113	2,89	1,025	1,283	1,28	4,6	1,417	7,77
	4,95	1,88	1,11	1,38	0,997	-	1,297	3,575	1,464	1,29	1,38	4,883	1,493	7,9
	5,07	-	-	1,44	1,31	-	-	4,11	1,47	1,367	-	-	1,52	-
DC-ARC OES	4,25	1,698	1,03	-	-	-	-	3,683	1,657	1,44	0,6	-	-	-
spark OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,22	-	-	7,05
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,32	-	-	7,23
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,49	-	-	-
LA-ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ETAAS	4,69	2,08	-	1,29	0,985	-	1,307	3,377	1,498	1,368	0,87	5,262	1,297	-
	-	-	-	-	-	-	-	3,592	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	3,844	-	-	-	-	-	-
	4,18	1,73	0,9	1,33	0,91	-	1,228	3,378	0,848	0,91	0,96	3,486	1,154	7,6
ICP OES	4,28	1,76	0,94	1,34	0,98	-	1,243	3,505	1,173	1,76	1,28	4,303	1,842	7,65
	4,54	2,088	1,04	1,47	1,02	-	1,252	3,794	1,258	1,38	-	4,497	1,178	7,84
	4,83	2,35	-	1,39	1,042	-	1,263	-	1,373	1,644	-	4,663	1,63	8,67
	4,94	-	-	-	0,92	-	1,24	-	-	-	-	-	-	8,51
	-	-	-	-	1,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GD OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NAA	4,36	1,91	-	1,32	0,923	-	-	-	-	1,295	1,21	-	-	-
	4,85	-	-	-	-	-	-	-	-	2,000	-	-	-	-
XRFS	5,34	-	-	-	-	-	-	-	-	1,113	-	5,9	1,197	-
photometry	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,512	-	-	-	-
PAA	4,90	2,02	-	-	-	-	-	3,73	-	1,82	-	-	-	-

Os resultados obtidos para o Fe dos laboratórios participantes da certificação do BAM-M383 não foram informados no certificado.

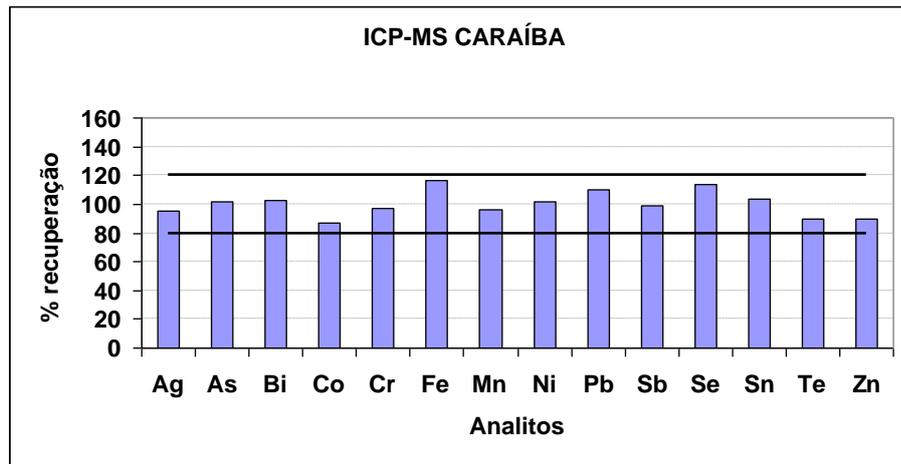


Figura 34 - Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M383 (tabela-12) empregando a técnica ICP-MS.

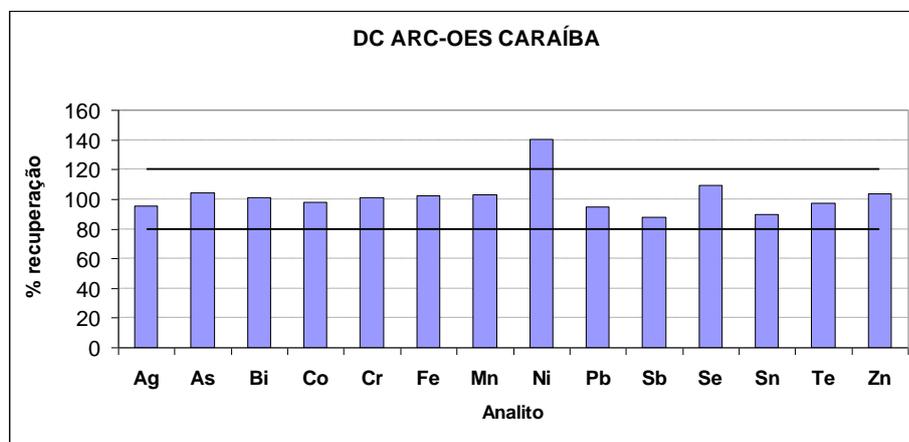


Figura 35 - Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M383 (tabela-12) empregando a técnica DC-ARC OES.

As recuperações obtidas para os elementos na amostra do CRM BAM-M383 empregando ICP-MS (Figura 34) e DC-ARC OES (Figura 35) apresentaram os valores dentro da faixa de variação estabelecida, exceto para Ni no DC-ARC OES, que está acima da faixa.

Tabela 13 – Resultados obtidos para o CRM BAM-M384 em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n=3 para resultados Caraíba)
Tabela adaptada do certificado do CRM BAM-M384 [BAM, 2011]

	Ag	As	Bi	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Te	Zn
Valor certificado	10,3 ± 0,4	5,0 ± 0,4	3,34 ± 0,22	3,88 ± 0,16	6,53 ± 0,21	32,8 ± 1,9	6,88 ± 0,15	5,7 ± 0,4	5,7 ± 0,5	12 ± 0,4	4,24 ± 0,19	(10,2 ± 0,9)	7,0 ± 0,5	(12,7 ± 2,1)
ICP-MS Caraíba	9,01 ± 0,25	5,36 ± 0,57	4,01 ± 0,54	3,57 ± 0,01	6,62 ± 0,10	34,52 ± 0,09	6,52 ± 0,11	4,88 ± 0,26	5,40 ± 0,86	12,46 ± 0,63	3,13 ± 0,36	9,38 ± 0,46	6,26 ± 0,41	11,67 ± 0,74
% recuperação	87	107	120	92	101	105	95	86	95	104	74	92	89	92
DC-ARC OES Caraíba	7,98 ± 0,33	5,31 ± 0,70	2,93 ± 0,17	1,66 ± 0,13	4,62 ± 1,83	33,33 ± 3,34	4,11 ± 0,71	8,30 ± 0,64	4,71 ± 0,31	10,27 ± 0,82	2,92 ± 0,56	8,04 ± 0,59	6,46 ± 1,09	15,09 ± 1,54
% recuperação	77	106	88	43	71	102	60	146	83	86	69	79	92	119
Técnica analítica	Resultados dos laboratórios participantes da certificação do BAM-M384													
ICP-MS	10,20	4,67	3,43	3,58	6,01	32,66	6,55	4,69	5,53	10,86	4,46	9,61	7,02	10,57
	10,44	4,74	3,61	3,97	6,58	39,45	6,75	5,68	5,98	12,55	-	9,89	7,90	14,13
	11,08	-	-	4,25	-	-	6,88	6,87	6,30	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC-ARC OES	9,06	4,08	3,14	-	-	29,10	-	6,23	6,28	11,14	-	-	6,39	-
spark OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LA-ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ETAAS	9,88	5,19	3,59	3,61	6,54	33,26	7,20	5,16	6,22	12,31	4,23	9,50	6,45	-
	-	-	-	-	-	33,38	-	5,72	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	37,10	-	-	-	-	-	-	-	-
ICP OES	9,68	4,91	3,03	3,80	6,38	29,30	6,69	5,68	4,34	11,39	4,10	8,96	6,28	8,56
	9,78	5,22	3,10	3,83	6,48	30,43	6,73	5,81	6,00	11,73	4,22	9,11	7,57	14,08
	9,87	5,41	3,46	4,25	6,55	31,17	6,76	5,89	5,28	12,22	4,45	9,12	6,54	14,24
	10,10	5,52	-	3,90	6,60	31,35	6,85	6,06	5,78	12,44	-	9,58	7,42	15,52
	11,20	-	-	-	6,43	33,34	6,94	-	5,32	-	-	11,99	-	15,81
	-	-	-	-	7,27	-	7,07	-	-	-	-	9,20	-	15,46
GD OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,30	-	-
NAA	10,14	5,23	-	3,80	6,31	-	-	-	-	12,01	4,02	-	-	8,95
	10,37	-	-	4,25	-	-	-	-	-	12,38	-	-	-	9,74
XRFS	11,65	-	-	-	-	-	-	-	-	12,10	-	12,28	6,99	-
photometry	-	-	-	-	-	32,80	-	-	-	12,17	-	-	-	-
PAA	10,22	5,22	-	-	6,65	-	7,27	5,15	-	12,30	-	12,00	-	-
AAS HG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,04	-	-	-	-

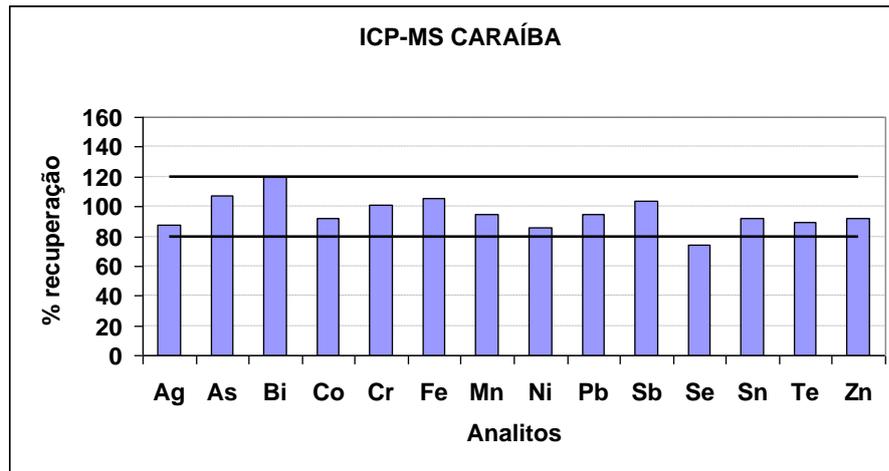


Figura 36 – Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M384 (tabela-13) empregando a técnica ICP-MS.

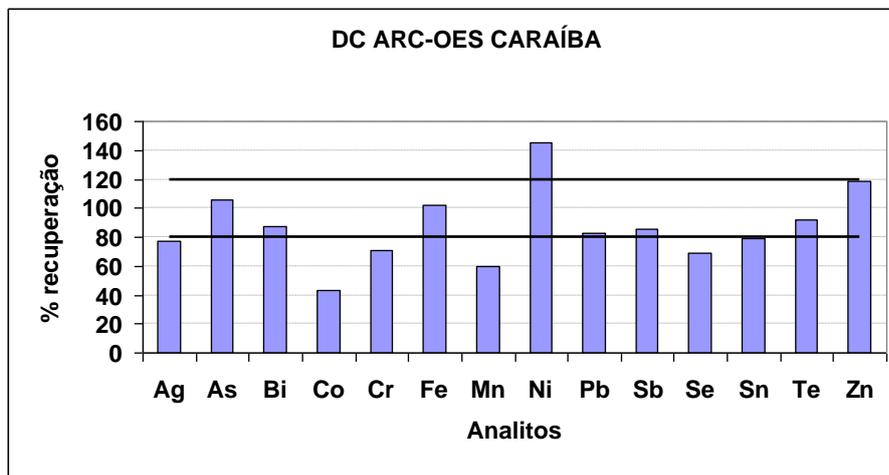


Figura 37– Percentuais de recuperação dos analitos da amostra CRM BAM-M384 (tabela-13) empregando a técnica DC-ARC OES.

Os valores de recuperação para as determinações do CRM BAM-M384 por ICP-MS (Figura 36) foram satisfatórios para quase todos os analitos (exceto Se). As recuperações no DC-ARC OES (Figura 37) não foram satisfatórias para Ag, Co, Cr, Mn, Ni e Se. Provavelmente as recuperações para estes elementos no DC-ARC OES (exceto Co e Ni) ficaram fora da faixa estabelecida porque as concentrações determinadas foram muito altas e, portanto, estão fora da faixa linear da técnica.

As amostras dos CRMs NBS-II (NIST 495), NBS-III (NIST 496) e NBS-IV (NIST 457) têm sido utilizadas para elaboração das curvas analíticas e para verificação diária da técnica DC-ARC OES há mais de 20 anos. A amostra NBS-III não é mais comercializada pelo NIST, sendo a última revisão dos certificados destes materiais de referência emitida em 1986.

Tabela 14 – Resultados obtidos para a amostra CRM NBS-II (NIST 495) em $\mu\text{g g}^{-1}$ empregando diferentes estratégias de determinação

Analito	Valor certificado	DC-ARC OES Caraíba (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com padrão interno (n=3)	ICP-MS Thermo Calibração com adição de analito e padrão interno
Ag	12,2 ± 0,2	10,5 ± 0,6	12,2 ± 0,1	13,5
As	1,6 ± 0,3	2,1 ± 0,2	2,1 ± 0,1	2,3
Bi	0,50 ± 0,10	0,53 ± 0,10	0,50 ± 0,01	0,64
Co	-	< 0,5	< 0,1	0,06
Cr	6,0 ± 0,8	> 5	3,2 ± 0,1	1,4
Fe	(100)	51 ± 9	85 ± 4	55
Mn	5,3 ± 0,8	5,1 ± 1,2	5,5 ± 0,4	2,9
Ni	5,4 ± 0,2	5,6 ± 0,6	5,0 ± 0,1	5,2
Pb	3,2 ± 0,1	2,8 ± 0,1	3,1 ± 0,1	3,4
Sb	8,0 ± 0,5	6,9 ± 0,5	7,4 ± 0,2	7,9
Se	0,63 ± 0,07	0,74 ± 0,28	0,59 ± 0,09	0,70
Sn	1,5 ± 0,2	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,0	1,1
Te	0,32 ± 0,01	0,31 ± 0,09	0,30 ± 0,02	0,37
Zn	12 ± 1	> 6	2,9 ± 0,3	3,5

Não foram informados os desvios padrão para os resultados da Thermo

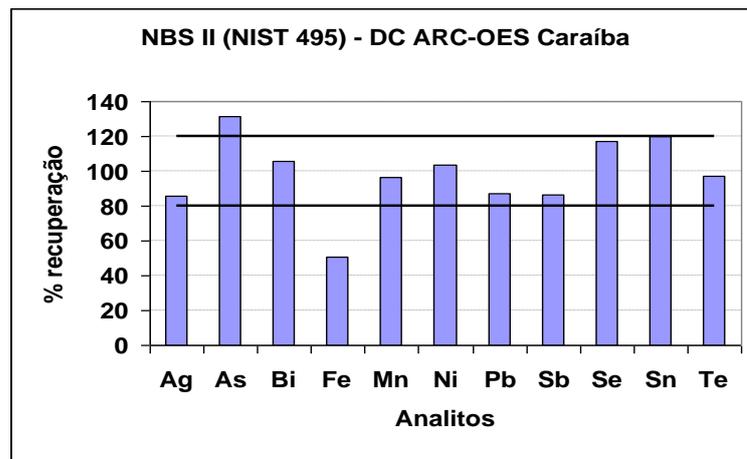


Figura 38- Percentuais de recuperação dos analitos da amostra NBS-II (NIST 495) (DC-ARC OES araíba).

Os resultados das recuperações para o CRM NBS-II (NIST 495) para a técnica DC-ARC OES (Figura 38) foram satisfatórios para os elementos Ag, Bi, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn e Te. As concentrações dos elementos Cr, Fe e Zn são muito altas (Tabela 14) e provavelmente saturam o detector (CID) do equipamento DC-ARC OES, impossibilitando a quantificação correta destes elementos. A concentração do Co não consta no certificado, mas o valor está abaixo do LOQ do método.

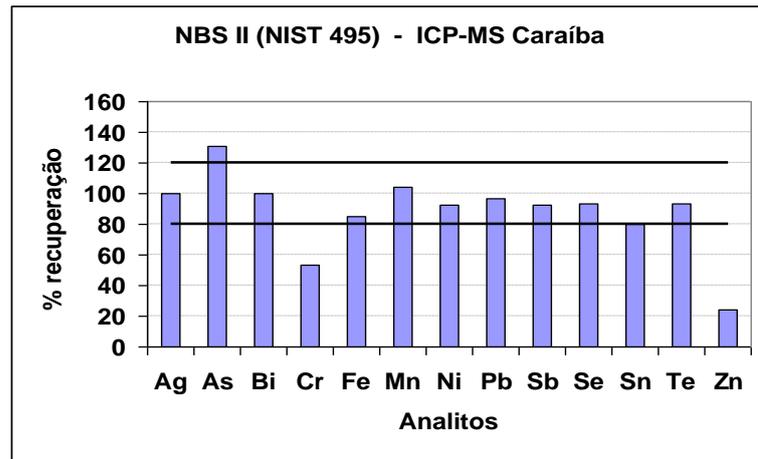


Figura 39- Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-II (NIST 495) para a técnica ICP-MS-Caraíba.

Para as determinações efetuadas usando a técnica ICP-MS no laboratório da Caraíba (Figura 39), bons resultados foram obtidos para os analitos Ag, Bi, Fe (decomposição assistida por radiação de micro-ondas), Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn e Te. Para os analitos Cr (decomposição assistida por radiação de micro-ondas) e Zn as recuperações foram muito baixas. Não é possível afirmar que a decomposição não foi completa porque para o CRM BAM-M384 (Tabela 13)² que possui praticamente as mesmas concentrações de Cr e Zn as recuperações foram excelentes. Estes resultados indicam que um estudo mais detalhado deve ser desenvolvido para uma conclusão definitiva sobre os valores destes elementos.

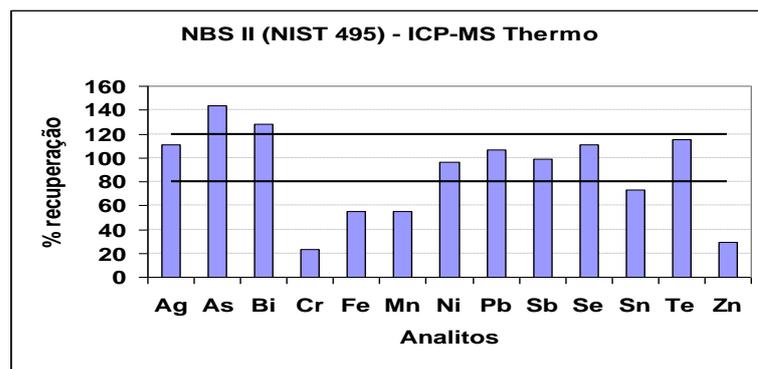


Figura 40 - Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-II (NIST 495) para a técnica ICP-MS-Thermo.

Os resultados das recuperações obtidas para os analitos empregando a técnica ICP-MS no laboratório da Thermo (Figura 40) foram similares aos obtidos por ICP-MS na Caraíba, exceto para o Fe, Mn e Sn que apresentaram recuperações na faixa de 55 a 70%. Mesmo as recuperações para As sendo maiores que 120%, os

² Página 68.

resultados obtidos estão muito próximos para os três equipamentos investigados. Assim recomenda-se a realização de estudos complementares para melhor entendimento destes resultados.

Tabela 15 – Resultados obtidos para a amostra CRM NBS-III (NIST 496) em $\mu\text{g g}^{-1}$ empregando diferentes estratégias de determinação.

Analito	Valor certificado	DC-ARC OES Caraíba (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com padrão interno (n=3)	ICP-MS Thermo Calibração com adição de analito e padrão interno
Ag	$3,3 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,0$	$3,3 \pm 0,3$	4,9
As	$< 0,2$	$< 0,5$	$< 0,2$	0,052
Bi	$0,07 \pm 0,03$	$< 0,1$	$0,09 \pm 0,03$	0,08
Co	$0,4 \pm 0,1$	$< 0,5$	$< 0,1$	0,1
Cr	$4,3 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,3$	3,3
Fe	(150)	80 ± 1	61 ± 6	106
Mn	$7,5 \pm 1,0$	$3,7 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,8$	7,7
Ni	$4,2 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,5$	$4,2 \pm 0,4$	4,4
Pb	$0,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,0$	$0,3 \pm 0,0$	0,4
Sb	< 1	< 1	$0,23 \pm 0,07$	0,14
Se	$0,62 \pm 0,04$	< 1	$0,71 \pm 0,15$	0,75
Sn	$0,8 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,7$	$0,5 \pm 0,1$	0,6
Te	(0,02)	$< 0,5$	$< 0,1$	0,03
Zn	$5,0 \pm 0,5$	$4,9 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,8$	2,8

Não foram informados os desvios padrão para os resultados da Thermo

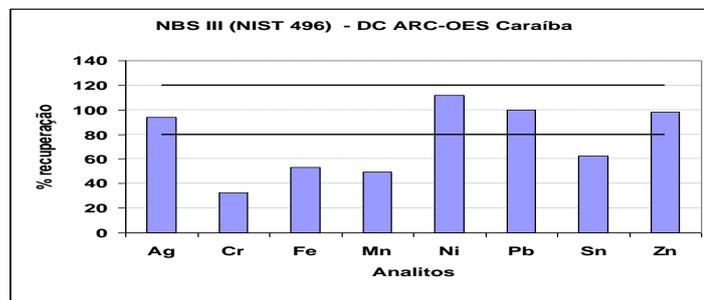


Figura 41 - Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-III (NIST 496) para técnica DC-ARC OES Caraíba.

As recuperações obtidas para os analitos na amostra CRM NBS-III (NIST 496) com a técnica DC-ARC OES foram satisfatórias para os elementos Ag, Ni, Pb e Zn (Figura 41). As concentrações do As, Bi, Co, Sb, Se e Te estão abaixo do LOQ do método (Tabela 15). As recuperações do Cr e do Mn foram muito baixas, provavelmente porque as concentrações estão muito próximas dos limites superiores de quantificação do DC-ARC OES (5 e $8 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). A baixa recuperação obtida para Fe para a técnica DC-ARC OES pode ser creditada ao fato da concentração desse analito nesta amostra ser muito alta, levando a saturação do detector (CID). Para Sn também foi obtida baixa recuperação, mas a concentração

encontrada está dentro do desvio padrão ($\pm 0,3 \mu\text{g g}^{-1}$) aceito para o valor certificado.

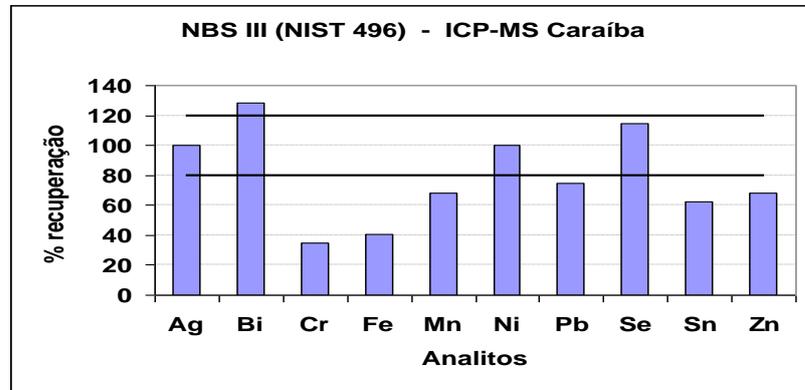


Figura 42- Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-III (NIST 496) para a técnica ICP-MS-Caraíba.

O ICP-MS da Caraíba apresentou recuperações satisfatórias (Figura 42) para os analitos Ag, Ni e Se. As recuperações do Bi, Pb e Sn estão fora da faixa, mas as concentrações encontradas estão dentro dos desvios padrão aceitos para os valores certificados (Tabela 15). As concentrações do As, Co e Te estão abaixo do LOQ do método. Os valores das recuperações para o Cr, Mn e Zn estão abaixo da faixa estabelecida, sendo que para os analitos Cr e Zn também foi obtida baixa recuperação nas determinações empregando ICP-MS no laboratório da Thermo.

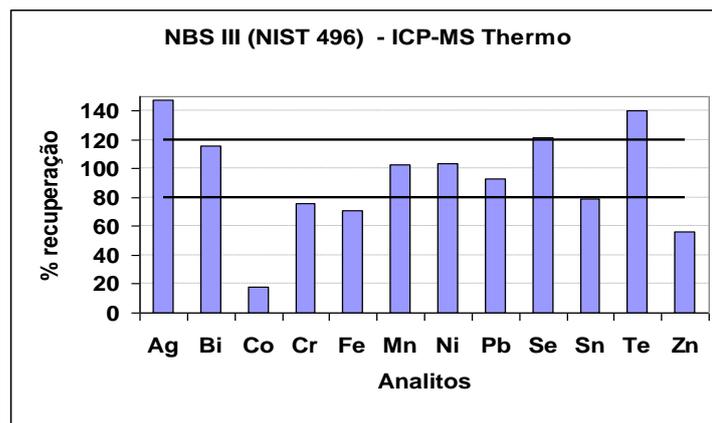


Figura 43 - Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-III (NIST 496) para a técnica ICP-MS-Thermo.

As recuperações obtidas para os elementos Bi, Mn, Ni, Pb, Se e Sn determinados por ICP-MS Thermo (Figura 43) estão dentro da faixa estabelecida. O percentual de

recuperação obtido para Ag foi muito alto, o que pode ser creditado a alguma contaminação.

Tabela 16 – Resultados obtidos para a amostra CRM NBS-IV (NIST 457) em $\mu\text{g g}^{-1}$ empregando diferentes estratégias de determinação.

Analito	Valor certificado	DC-ARC OES Caraíba (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com padrão interno (n=3)	ICP-MS Thermo Calibração com adição de analito e padrão interno
Ag	8,1 ± 0,1	7,3 ± 0,5	7,2 ± 0,1	10,3
As	0,2 ± 0,1	<0,5	0,2 ± 0,0	0,1
Bi	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,0	<0,05	0,04
Co	(0,2)	<0,5	<0,1	0,002
Cr	(0,3)	<0,5	<0,2	<0,004
Fe	2,0 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,1 ± 0,2	1,9
Mn	<0,1	<0,5	<0,2	<0,016
Ni	0,6 ± 0,1	<1	0,7 ± 0,0	0,7
Pb	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,5
Sb	0,2 ± 0,1	<1	0,2	0,2
Se	4,2 ± 0,2	3,1 ± 0,5	2,1 ± 0,1	4,2
Sn	< 0,2	<0,5	<0,2	0,084
Te	0,29 ± 0,01	<0,5	0,36 ± 0,02	0,39
Zn	<1	<1	<0,5	0,035

Não foram informados os desvios padrão para os resultados da Thermo.

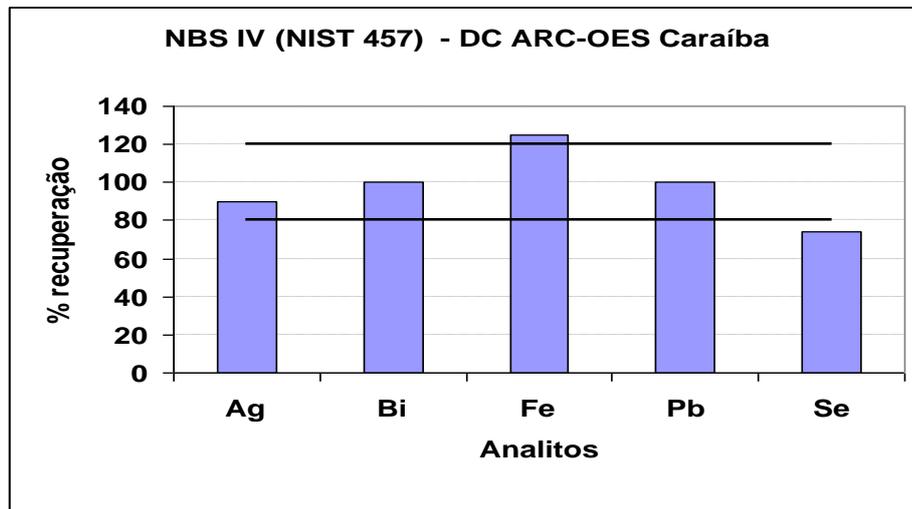


Figura 44 - Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-IV (NIST 457) para técnica DC-ARC OES Caraíba.

Para a amostra NBS-IV foram obtidas recuperações satisfatórias pela técnica DC-ARC OES para os elementos Ag, Bi, Fe, Pb e Se (Figura 44). As concentrações dos analitos As, Co, Cr, Mn, Ni, Sn, Te e Zn estão abaixo do LOQ do método.

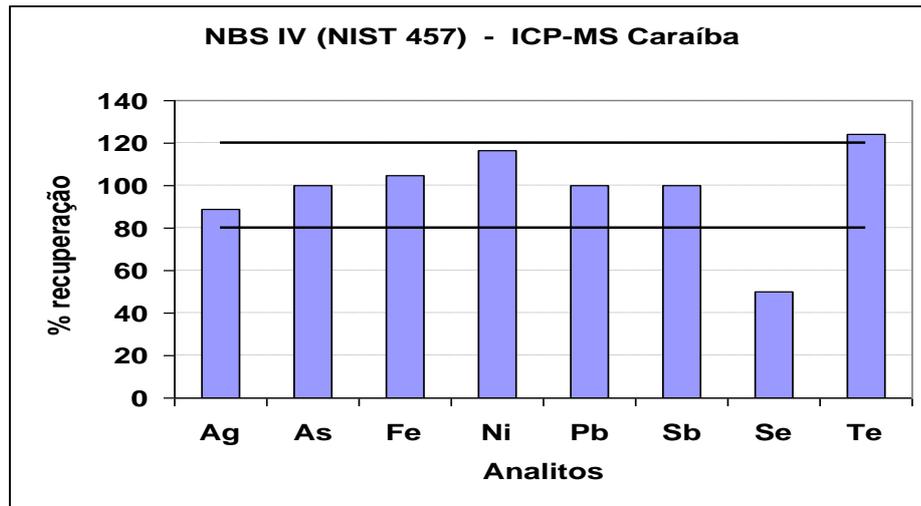


Figura 45- Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-IV (NIST 457) para a técnica ICP-MS-Caraíba.

As recuperações para os elementos Ag, As, Fe, Ni, Pb, Sb e Te foram satisfatórias (entre 80 e 120%) para as determinações por ICP-MS da Caraíba (Figura 45). A recuperação para o Se foi baixa, o que indica a possibilidade de perda do analito por volatilização ou interferência de matriz. Quando esta amostra foi submetida a decomposição em forno de micro-ondas e posterior quantificação utilizando-se a técnica de calibração com adição de analito, o valor encontrado para o Se foi de $5,2 \mu\text{g g}^{-1}$, que é mais próximo do valor certificado e do resultado encontrado pela Thermo com a mesma técnica de calibração (sem uso de forno de micro-ondas). As concentrações dos elementos Bi, Co, Cr, Mn, Sn e Zn estão abaixo do LOQ do método. É importante resaltar que de forma similar ao observado para a amostra CRM BAM-M381 (Tabela 10)³ o resultado obtido para Bi foi muito menor que o valor certificado e encontrado no DC-ARC OES. O resultado pela técnica ICP-MS Thermo também foi cerca de 5 vezes menor que o valor certificado. Quando o NBS-IV é usado na curva analítica do DC-ARC OES Caraíba, a intensidade medida é similar à intensidade do CRM NBS-III, cujo valor certificado para o Bi é $0,07 \pm 0,03 \mu\text{g g}^{-1}$. Este valor certificado de Bi no NBS-III também é obtido no ICP-MS Caraíba e no ICP-MS Thermo (Tabela 15)⁴. Com estes dados, podemos supor que o valor correto do Bi no NBS-IV é cerca de 5 vezes menor que o valor certificado ($0,2 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$), ou seja, aproximadamente $0,04 \mu\text{g g}^{-1}$.

Os resultados das recuperações obtidas a técnica ICP-MS Thermo (Figura 46) para os elementos Ag, Fe, Ni, Pb, Sb, Se e Te foram entre 80 e 120% e similares

³Tabela 10, página 61.

⁴Tabela 15, página 72,

ao ICP-MS Caraíba, com exceção do Se que teve recuperação melhor e da Ag que excedeu um pouco o limite máximo. O valor da recuperação para o As ficou abaixo do limite, mas a concentração encontrada está dentro do desvio padrão aceito para o valor certificado (Tabela 16).

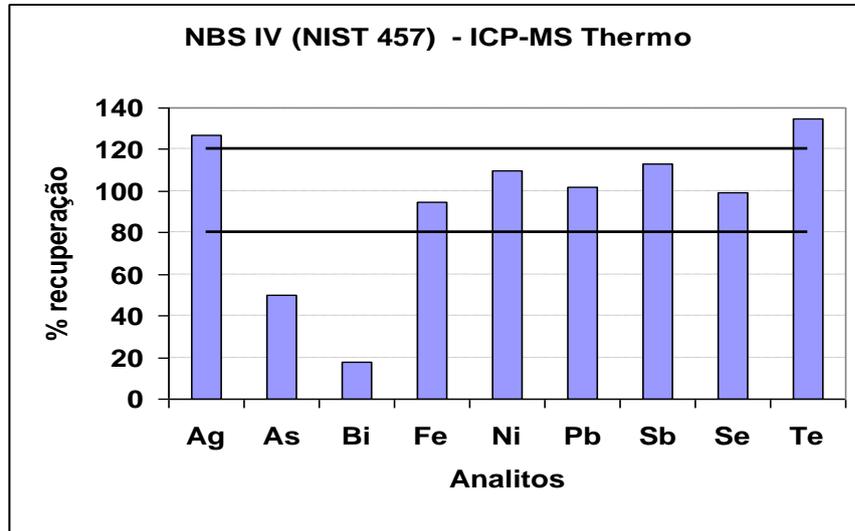


Figura 46- Percentuais de recuperação dos analitos para a amostra NBS-IV (NIST 457) para a técnica ICP-MS-Thermo.

Os resultados das amostras das bobinas 1, 2, 3, 579448, 579460, 579463, 579466, 580364 e 580365 são mostrados nas tabelas 17 a 26. O laboratório da Outokumpu não informou os resultados dos desvios padrão. Para avaliação dos resultados de análise das bobinas utilizou-se a técnica de *z-score* (Gráficos das figuras 47 a 55), que é adotada quando se deseja avaliar o desempenho técnico de laboratórios, principalmente em testes de proficiência. O valor de “z”, para cada laboratório, é obtido calculando a expressão $z = (x - X) / s$; onde “x” é a média dos resultados obtidos pelo laboratório participante, “X” é o valor da mediana de todos os resultados e “s” é a estimativa do desvio padrão. A interpretação do valor do índice *z-score* é a seguinte: a) se $|z| \leq 1$, o resultado é considerado excelente; b) se $1 < |z| \leq 2$, o resultado é considerado satisfatório; c) se $2 < |z| < 3$, o resultado é considerado questionável; d) se $|z| \leq 3$, o resultado é considerado insatisfatório [INSTITUTO DE TECNOLOGIA AUGUST KEKULÉ – ITAK, 2011], [CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM, 2007], [CHUI, BISPO & IAMASHITA, 2004].

Tabela 17 – Resultados obtidos para a amostra Bobina 1 em $\mu\text{g g}^{-1}$ empregando diferentes estratégias de determinação.

Analitos	DC-ARC OES Caraíba (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com padrão interno (n=3)	ICP-MS Thermo Calibração externa com padrão interno (n=2)	HR ICP-MS / spark OES Outokumpu	Técnica Outokumpu
Ag	4,9 ± 0,04	4,54 ± 0,08	5,78 ± 0,08	4,70	spark
As	<0,5	0,57 ± 0,05	0,57 ± 0,01	0,39	HR-ICP-MS
Bi	0,28 ± 0,00	0,20 ± 0,02	0,17 ± 0,00	0,19	HR-ICP-MS
Co	<0,5	<0,1	0,02 ± 0,00	<0,006	HR-ICP-MS
Cr	<0,5	<0,2	0,16 ± 0,00	<0,05	spark
Fe	2,70 ± 0,27	3,15 ± 0,28	3,66 ± 0,09	1,80	HR-ICP-MS
Mn	<0,5	0,34 ± 0,01	0,34 ± 0,01	<0,1	spark
Ni	<1	0,72 ± 0,02	0,54 ± 0,02	<0,2	spark
Pb	0,55 ± 0,04	0,62 ± 0,08	0,47 ± 0,01	0,50	HR-ICP-MS
Sb	<1	0,81 ± 0,03	0,71 ± 0,01	0,64	HR-ICP-MS
Se	<1	0,32 ± 0,06	0,21 ± 0,08	<0,10	HR-ICP-MS
Sn	<0,5	<0,2	0,16 ± 0,01	<0,007	HR-ICP-MS
Te	<0,5	0,18 ± 0,02	0,19 ± 0,05	0,12	HR-ICP-MS
Zn	<1	1,14 ± 0,10	0,47 ± 0,04	<0,10	HR-ICP-MS

Não foram informados os desvios padrão para os resultados da Outokumpu.

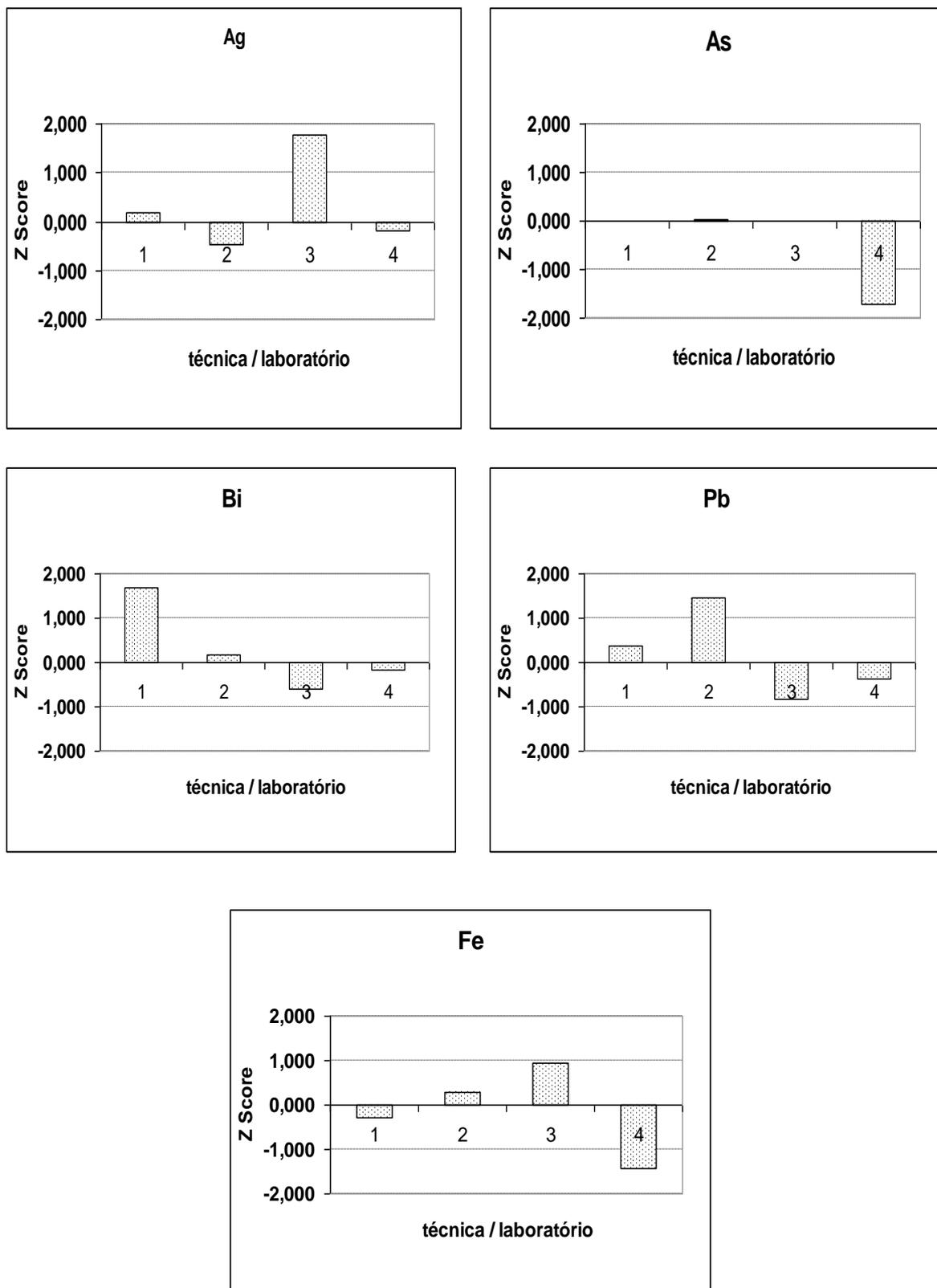


Figura 47 – Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 1. Lab. 1 (DC-ARC OES Caraíba / calibração externa com CRMs), Lab. 2 (ICP-MS Caraíba / calibração externa com padrão interno), Lab. 3 (ICP-MS Thermo / calibração externa com padrão interno), Lab. 4 (HR ICP-MS / spark OES Outokumpu).

Tabela 18 - Resultados obtidos para a Bobina 2 em $\mu\text{g g}^{-1}$ empregando diferentes estratégias de determinação

Analitos	DC-ARC OES Caraíba (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com padrão interno (n=3)	ICP-MS Thermo Calibração externa com padrão interno (n=2)	HR ICP-MS / spark OES Outokumpu	Técnica Outokumpu
Ag	6,2 ± 0,15	6,49 ± 0,01	6,12 ± 1,23	5,70	spark
As	1,75 ± 0,25	1,76 ± 0,02	1,67 ± 0,06	1,20	HR-ICP-MS
Bi	0,25 ± 0,01	0,15 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,13	HR-ICP-MS
Co	<0,5	<0,1	0,01 ± 0,00	0,01	HR-ICP-MS
Cr	<0,5	0,32 ± 0,00	0,16 ± 0,02	<0,050	spark
Fe	2,8 ± 0,66	2,37 ± 0,04	3,47 ± 0,10	2,70	HR-ICP-MS
Mn	<0,5	<0,2	0,08 ± 0,01	<0,100	spark
Ni	<1	0,80 ± 0,03	0,97 ± 0,05	<0,200	spark
Pb	0,30 ± 0,02	0,19 ± 0,00	0,28 ± 0,04	0,17	HR-ICP-MS
Sb	<1	<0,2	0,22 ± 0,08	0,11	HR-ICP-MS
Se	<1	0,34 ± 0,02	0,51 ± 0,08	<0,100	HR-ICP-MS
Sn	<0,5	<0,2	0,19 ± 0,05	0,16	HR-ICP-MS
Te	<0,5	0,55 ± 0,01	0,56 ± 0,06	0,51	HR-ICP-MS
Zn	<1	<0,5	0,63 ± 0,10	0,20	HR-ICP-MS

Não foram informados os desvios padrão para os resultados da Outokumpu.

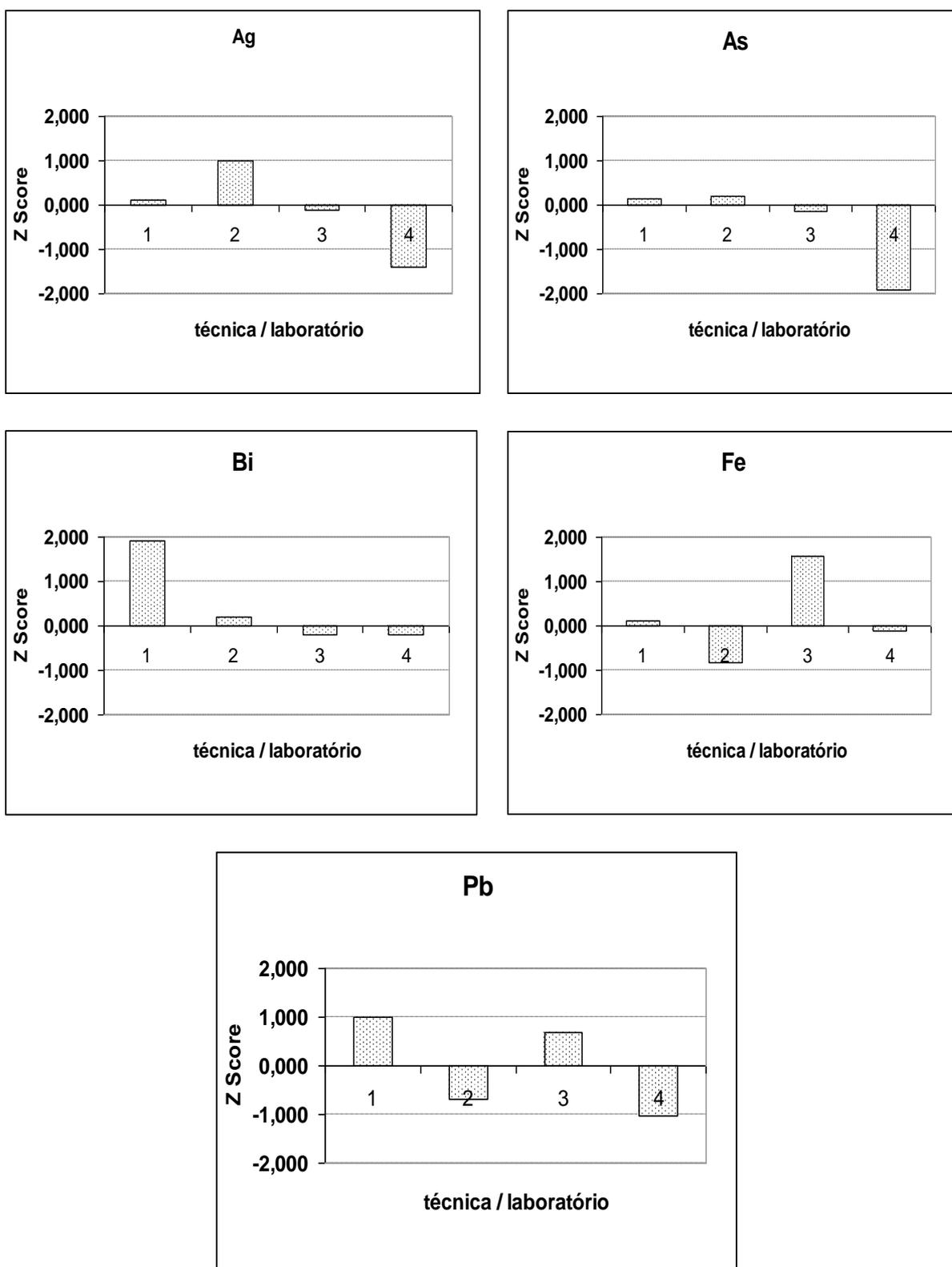


Figura 48 - Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 2. Lab. 1 (DC-ARC OES Caraíba / calibração externa com CRMs), Lab. 2 (ICP-MS Caraíba / calibração externa com padrão interno), Lab. 3 (ICP-MS Thermo / calibração externa com padrão interno), Lab. 4 (HR ICP-MS / spark OES Outokumpu).

Tabela 19 - Resultados obtidos para a Bobina 3 em $\mu\text{g g}^{-1}$ empregando diferentes estratégias determinação

Analitos	DC-ARC OES Caraíba (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com padrão interno (n=3)	ICP-MS Thermo Calibração externa com padrão interno (n=2)	HR ICP-MS / spark OES Outokumpu	Técnica Outokumpu
Ag	6,6 ± 0,08	6,23 ± 0,11	7,06 ± 0,00	6,50	spark
As	1,73 ± 0,03	1,47 ± 0,04	1,58 ± 0,04	1,20	HR-ICP-MS
Bi	0,25 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,12 ± 0,00	0,13	HR-ICP-MS
Co	<0,5	<0,1	0,01 ± 0,00	<0,006	HR-ICP-MS
Cr	<0,5	< 0,2	0,08 ± 0,00	<0,050	spark
Fe	2,7 ± 0,36	3,11 ± 0,19	2,55 ± 0,06	2,20	HR-ICP-MS
Mn	<0,5	<0,2	0,07 ± 0,01	<0,100	spark
Ni	<1	0,74 ± 0,02	0,90 ± 0,02	<0,200	spark
Pb	0,34 ± 0,01	0,22 ± 0,05	0,21 ± 0,00	0,13	HR-ICP-MS
Sb	<1	0,23 ± 0,03	0,16 ± 0,02	0,12	HR-ICP-MS
Se	<1	0,37 ± 0,07	0,58 ± 0,08	<0,100	HR-ICP-MS
Sn	<0,5	<0,2	0,09 ± 0,01	0,05	HR-ICP-MS
Te	<0,5	0,33 ± 0,03	0,43 ± 0,10	0,29	HR-ICP-MS
Zn	<1	<0,5	0,42 ± 0,00	<0,100	HR-ICP-MS

Não foram informados os desvios padrão para os resultados da Outokumpu.

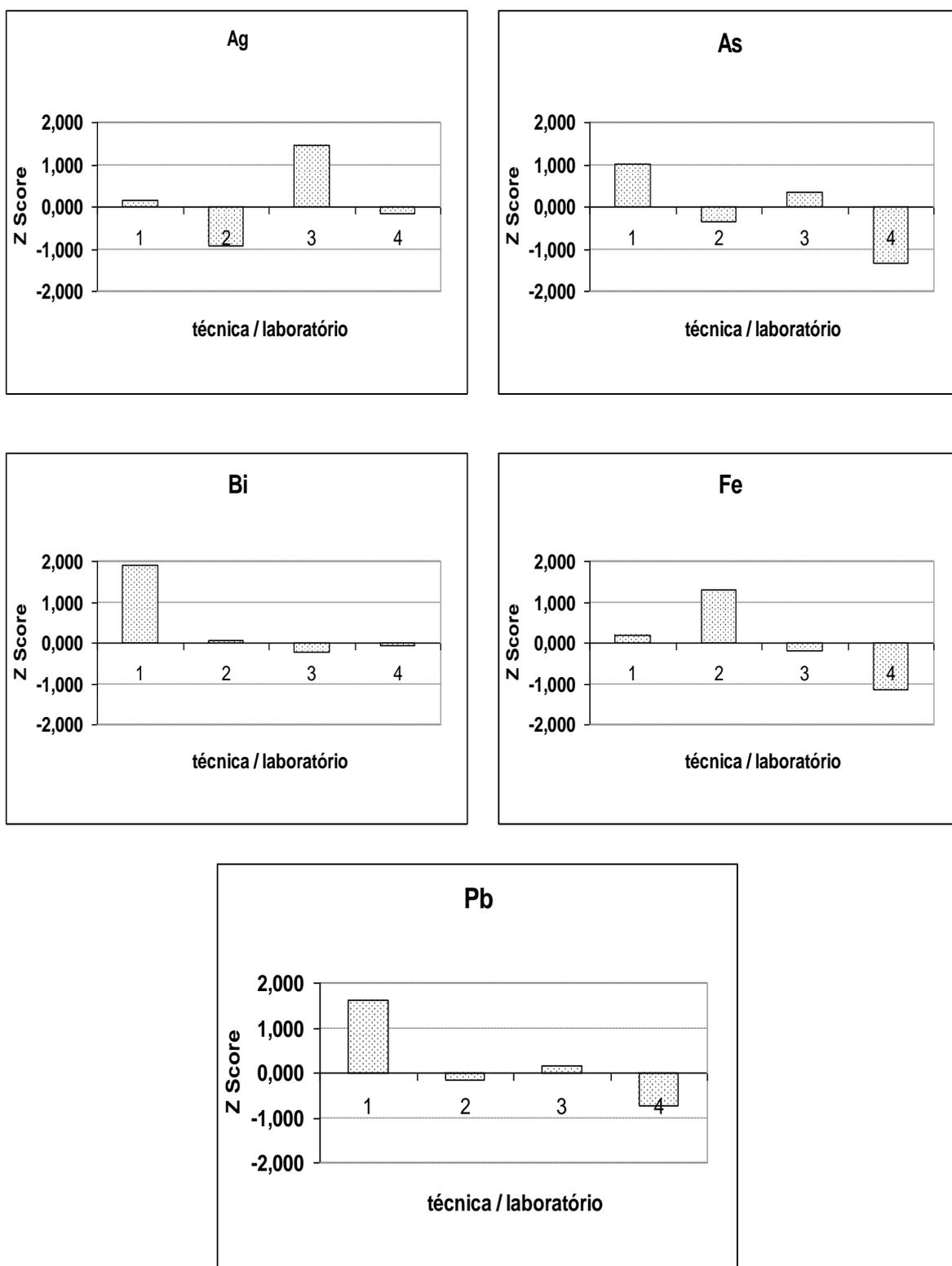


Figura 49 - Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 3. Lab. 1 (DC-ARC OES Caraíba / calibração externa com CRMs), Lab. 2 (ICP-MS Caraíba / calibração externa com padrão interno), Lab. 3 (ICP-MS Thermo / calibração externa com padrão interno), Lab. 4 (HR ICP-MS / spark OES Outokumpu).

Tabela 20 – Resultados obtidos para a Bobina 579448 em $\mu\text{g g}^{-1}$ empregando diferentes estratégias de determinação.

Analitos	DC-ARC OES Caraíba (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com padrão interno (n=3)	ICP-MS Thermo Calibração externa com padrão interno (n=2)	HR ICP-MS / spark OES Outokumpu	Técnica Outokumpu
Ag	7,61 ± 0,27	8,22 ± 0,16	10,38 ± 0,13	9,50	spark
As	1,15 ± 0,00	1,34 ± 0,03	1,33 ± 0,05	1,00	HR-ICP-MS
Bi	0,28 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,13 ± 0,00	0,15	HR-ICP-MS
Co	<0,5	<0,1	0,01 ± 0,00	<0,006	HR-ICP-MS
Cr	<0,5	<0,2	0,08 ± 0,02	<0,05	spark
Fe	2,12 ± 0,03	3,34 ± 0,13	3,17 ± 0,09	1,00	HR-ICP-MS
Mn	<0,5	<0,2	0,02 ± 0,01	<0,1	spark
Ni	<1	0,71 ± 0,02	0,74 ± 0,02	0,40	spark
Pb	0,52 ± 0,01	0,43 ± 0,09	0,38 ± 0,00	0,35	HR-ICP-MS
Sb	<1	0,66 ± 0,02	0,61 ± 0,02	0,60	HR-ICP-MS
Se	<1	0,61 ± 0,10	1,51 ± 0,03	0,20	HR-ICP-MS
Sn	<0,5	<0,2	0,14 ± 0,01	0,05	HR-ICP-MS
Te	<0,5	0,16 ± 0,04	0,21 ± 0,06	0,14	HR-ICP-MS
Zn	<1	0,83 ± 0,04	0,86 ± 0,03	<0,1	HR-ICP-MS

Não foram informados os desvios padrão para os resultados da Outokumpu.

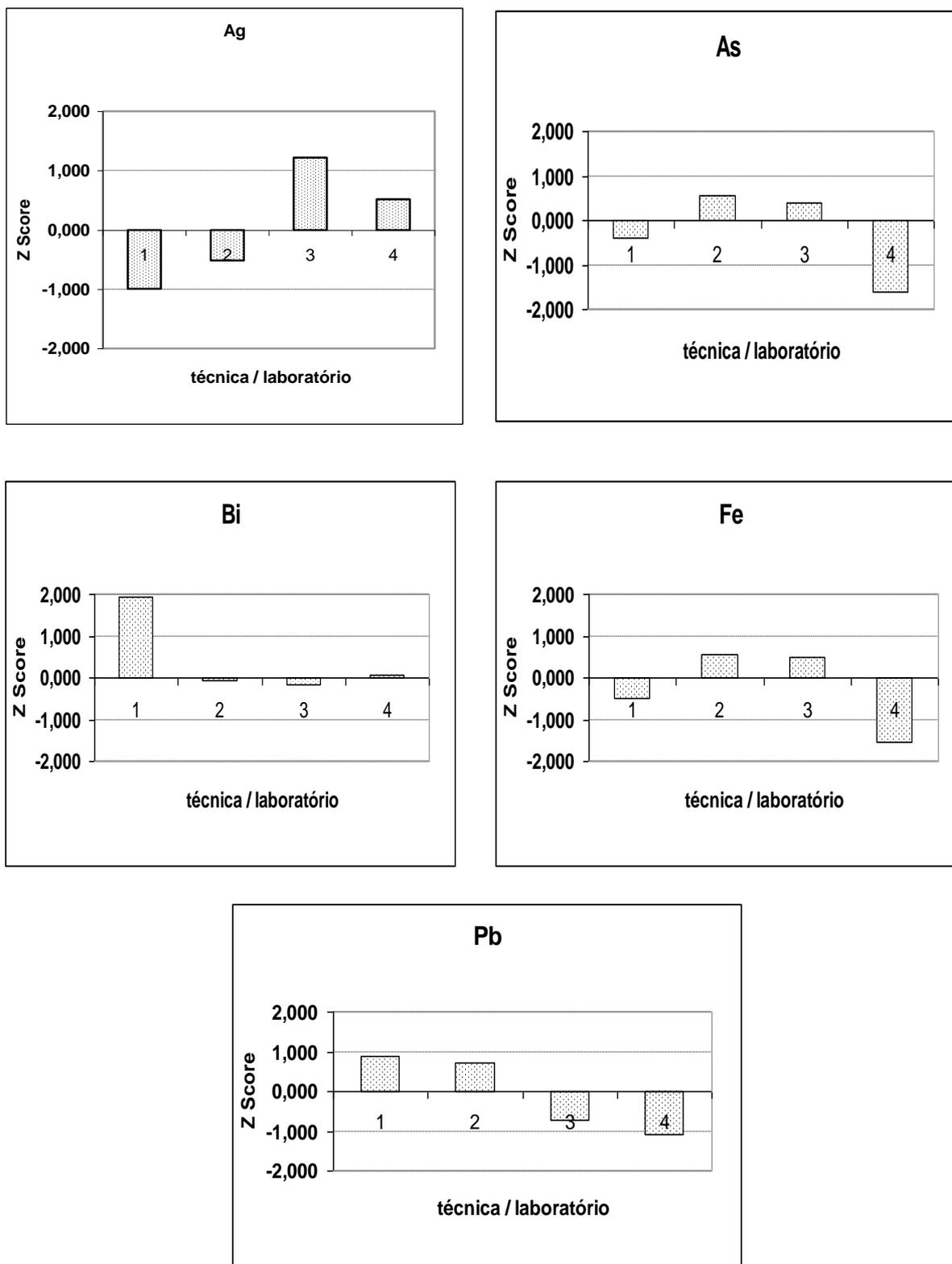


Figura 50 - Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 579488. Lab. 1 (DC-ARC OES Caraíba / calibração externa com CRMs), Lab. 2 (ICP-MS Caraíba / calibração externa com padrão interno), Lab. 3 (ICP-MS Thermo / calibração externa com padrão interno), Lab. 4 (HR ICP-MS / spark OES Outokumpu).

Tabela 21 - Resultados obtidos para a Bobina 579460 em $\mu\text{g g}^{-1}$ empregando diferentes estratégias de determinação.

Analitos	DC-ARC OES Caraíba (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com padrão interno (n=3)	ICP-MS Thermo Calibração externa com padrão interno (n=2)	HR ICP-MS / spark OES Outokumpu	Técnica Outokumpu
Ag	7,11 ± 0,04	8,10 ± 0,13	9,70 ± 0,19	9,20	spark
As	1,06 ± 0,01	1,28 ± 0,08	1,49 ± 0,08	1,04	HR-ICP-MS
Bi	0,29 ± 0,01	0,15 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,16	HR-ICP-MS
Co	<0,5	<0,1	0,01 ± 0,01	<0,006	HR-ICP-MS
Cr	<0,5	<0,2	0,20 ± 0,03	<0,05	spark
Fe	2,20 ± 0,18	1,48 ± 0,13	4,02 ± 0,36	1,10	HR-ICP-MS
Mn	<0,5	<0,2	0,05 ± 0,00	<0,1	spark
Ni	<1	0,50 ± 0,02	0,84 ± 0,06	0,30	spark
Pb	0,55 ± 0,03	0,41 ± 0,00	0,48 ± 0,06	0,34	HR-ICP-MS
Sb	<1	0,75 ± 0,01	0,99 ± 0,27	0,66	HR-ICP-MS
Se	<1	0,38 ± 0,06	1,38 ± 0,10	0,20	HR-ICP-MS
Sn	<0,5	<0,2	0,22 ± 0,06	0,01	HR-ICP-MS
Te	<0,5	0,12 ± 0,01	0,25 ± 0,07	0,11	HR-ICP-MS
Zn	<1	<0,5	0,71 ± 0,12	<0,1	HR-ICP-MS

Não foram informados os desvios padrão para os resultados da Outokumpu.

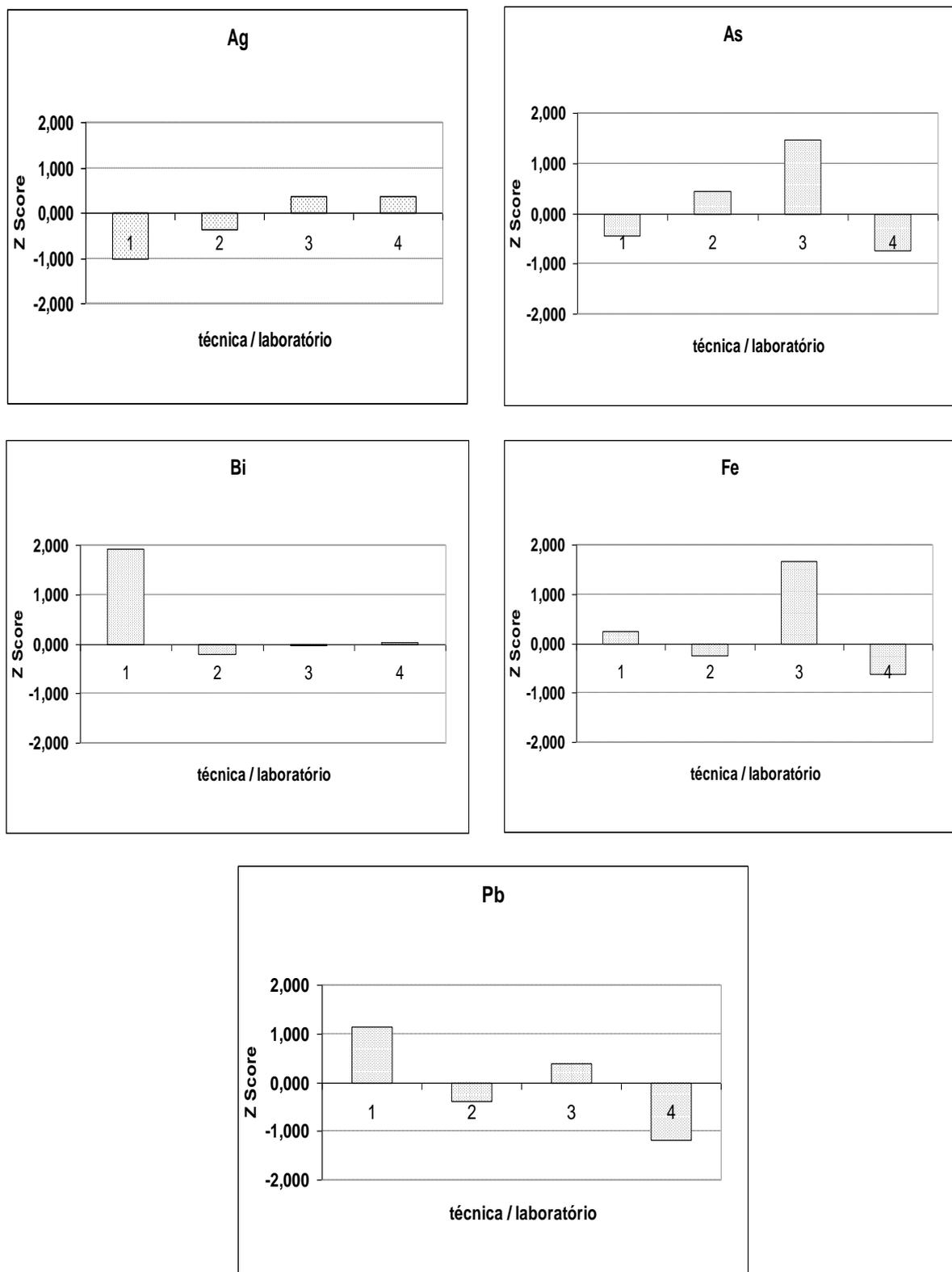


Figura 51 - Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 579460. Lab. 1 (DC-ARC OES Caraíba / calibração externa com CRMs), Lab. 2 (ICP-MS Caraíba / calibração externa com padrão interno), Lab. 3 (ICP-MS Thermo / calibração externa com padrão interno), Lab. 4 (HR ICP-MS / spark OES Outokumpu).

Tabela 22 - Resultados obtidos para a Bobina 579463 em $\mu\text{g g}^{-1}$ empregando diferentes estratégias de determinação.

Analitos	DC-ARC OES Caraíba (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com padrão interno (n=3)	ICP-MS Thermo Calibração externa com padrão interno (n=2)	HR ICP-MS / spark OES Outokumpu	Técnica Outokumpu
Ag	7,48 ± 0,20	8,06 ± 0,15	9,55 ± 0,10	8,70	spark
As	1,25 ± 0,20	0,99 ± 0,04	1,30 ± 0,04	0,95	HR-ICP-MS
Bi	0,28 ± 0,00	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,03	0,14	HR-ICP-MS
Co	<0,5	<0,1	0,01 ± 0,01	<0,006	HR-ICP-MS
Cr	<0,5	<0,2	0,14 ± 0,02	<0,05	spark
Fe	2,19 ± 0,02	3,53 ± 0,41	3,32 ± 0,70	1,10	HR-ICP-MS
Mn	<0,5	<0,2	0,04 ± 0,01	<0,1	spark
Ni	<1	0,55 ± 0,02	0,67 ± 0,03	0,40	spark
Pb	0,52 ± 0,02	0,34 ± 0,08	0,38 ± 0,01	0,28	HR-ICP-MS
Sb	0,92 ± 0,02	0,40 ± 0,02	0,71 ± 0,02	0,61	HR-ICP-MS
Se	<1	0,58 ± 0,07	1,41 ± 0,10	<0,1	HR-ICP-MS
Sn	<0,5	<0,2	0,09 ± 0,02	0,04	HR-ICP-MS
Te	<0,5	0,16 ± 0,05	0,22 ± 0,05	0,09	HR-ICP-MS
Zn	<1	0,61 ± 0,03	0,33 ± 0,02	<0,1	HR-ICP-MS

Não foram informados os desvios padrão para os resultados da Outokumpu.

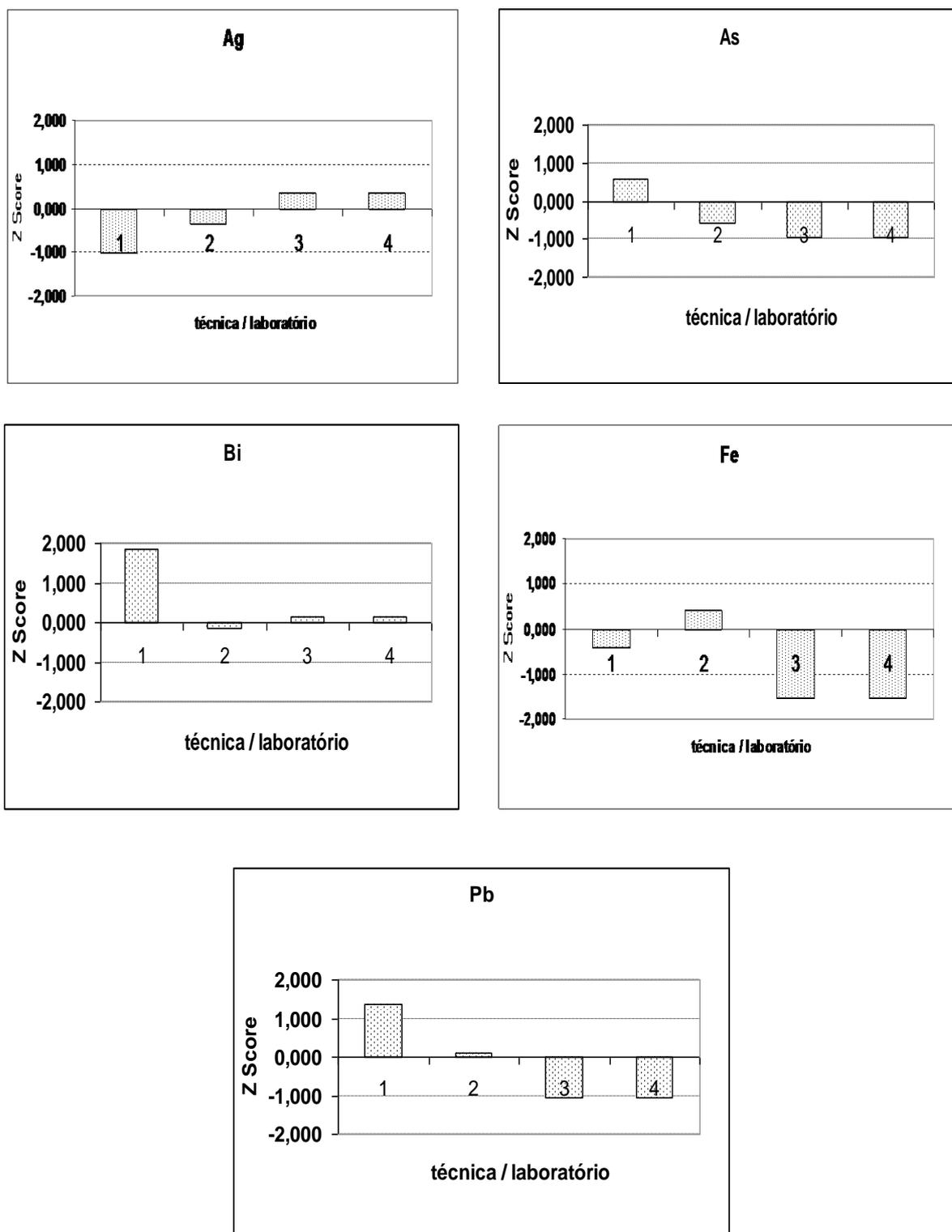


Figura 52 - Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 579463. Lab. 1 (DC-ARC OES Caraíba / calibração externa com CRMs), Lab. 2 (ICP-MS Caraíba / calibração externa com padrão interno), Lab. 3 (ICP-MS Thermo / calibração externa com padrão interno), Lab. 4 (HR ICP-MS / spark OES Outokumpu).

Tabela 23 - Resultados obtidos para a Bobina 579466 em $\mu\text{g g}^{-1}$ empregando diferentes estratégias de determinação.

Analitos	DC-ARC OES Caraíba (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com padrão interno (n=3)	ICP-MS Thermo Calibração externa com padrão interno (n=2)	HR ICP-MS / spark OES Outokumpu	Técnica Outokumpu
Ag	7,25 ± 0,34	7,64 ± 0,09	9,57 ± 0,19	8,50	spark
As	1,48 ± 0,01	1,29 ± 0,01	1,59 ± 0,04	1,11	HR-ICP-MS
Bi	0,30 ± 0,01	0,14 ± 0,00	0,15 ± 0,00	0,16	HR-ICP-MS
Co	<0,5	<0,1	0,01 ± 0,00	<0,006	HR-ICP-MS
Cr	<0,5	<0,2	0,07 ± 0,01	<0,05	spark
Fe	2,10 ± 0,03	1,56 ± 0,02	3,20 ± 0,06	1,10	HR-ICP-MS
Mn	<0,5	<0,2	0,02 ± 0,00	<0,1	spark
Ni	<1	0,46 ± 0,02	0,90 ± 0,17	0,30	spark
Pb	0,53 ± 0,01	0,30 ± 0,00	0,38 ± 0,01	0,33	HR-ICP-MS
Sb	<1	0,71 ± 0,00	0,76 ± 0,02	0,67	HR-ICP-MS
Se	<1	0,37 ± 0,09	1,33 ± 0,04	0,20	HR-ICP-MS
Sn	<0,5	<0,2	0,18 ± 0,00	0,02	HR-ICP-MS
Te	<0,5	0,12 ± 0,01	0,22 ± 0,07	0,09	HR-ICP-MS
Zn	<1	< 0,5	0,58 ± 0,06	<0,1	HR-ICP-MS

Não foram informados os desvios padrão para os resultados da Outokumpu.

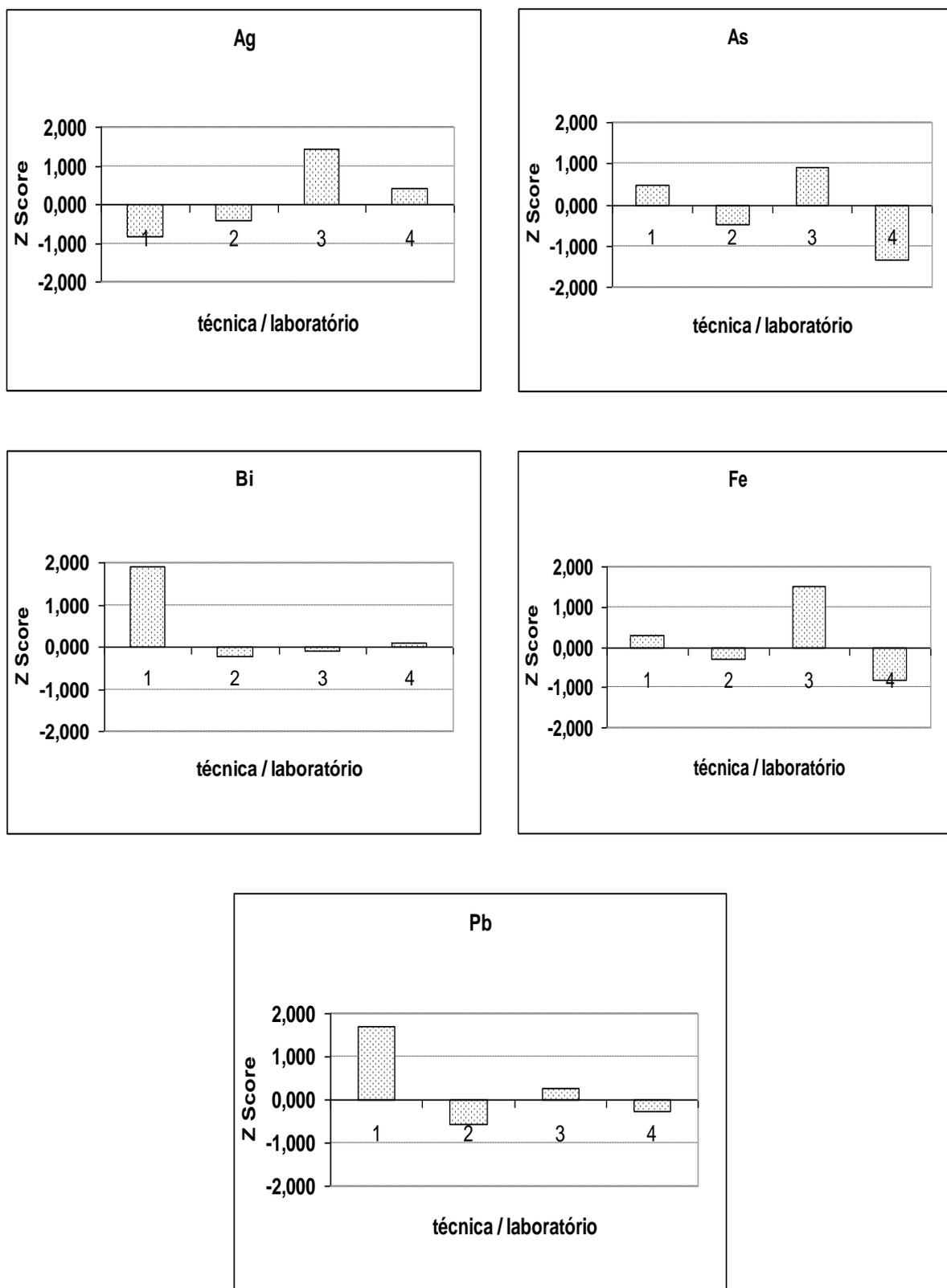


Figura 53 - Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 579466. Lab. 1 (DC-ARC OES Caraíba / calibração externa com CRMs), Lab. 2 (ICP-MS Caraíba / calibração externa com padrão interno), Lab. 3 (ICP-MS Thermo / calibração externa com padrão interno), Lab. 4 (HR ICP-MS / spark OES Outokumpu).

Tabela 24 - Resultados obtidos para a Bobina 580364 em $\mu\text{g g}^{-1}$ empregando diferentes estratégias de determinação.

Analitos	DC-ARC OES Caraíba (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com padrão interno (n=3)	ICP-MS Thermo Calibração externa com padrão interno (n=2)	HR ICP-MS / spark OES Outokumpu	Técnica Outokumpu
Ag	7,40 \pm 0,16	8,03 \pm 0,04	10,21 \pm 0,07	8,90	spark
As	0,58 \pm 0,07	0,83 \pm 0,01	1,00 \pm 0,04	0,66	HR-ICP-MS
Bi	0,26 \pm 0,01	0,10 \pm 0,00	0,11 \pm 0,00	0,10	HR-ICP-MS
Co	<0,5	< 0,1	0,01 \pm 0,00	<0,006	HR-ICP-MS
Cr	<0,5	< 0,2	0,71 \pm 0,00	<0,05	spark
Fe	2,75 \pm 0,30	2,18 \pm 0,04	5,15 \pm 0,00	2,20	HR-ICP-MS
Mn	<0,5	<0,2	0,04 \pm 0,01	<0,1	spark
Ni	<1	0,36 \pm 0,01	0,67 \pm 0,04	<0,2	spark
Pb	0,47 \pm 0,01	0,24 \pm 0,01	0,35 \pm 0,00	0,21	HR-ICP-MS
Sb	<1	0,35 \pm 0,00	0,36 \pm 0,01	0,29	HR-ICP-MS
Se	<1	0,31 \pm 0,03	1,37 \pm 0,19	<0,1	HR-ICP-MS
Sn	<0,5	<0,2	0,11 \pm 0,01	<0,007	HR-ICP-MS
Te	<0,5	0,14 \pm 0,00	0,21 \pm 0,05	0,09	HR-ICP-MS
Zn	<1	< 0,5	0,74 \pm 0,03	<0,1	HR-ICP-MS

Não foram informados os desvios padrão para os resultados da Outokumpu.

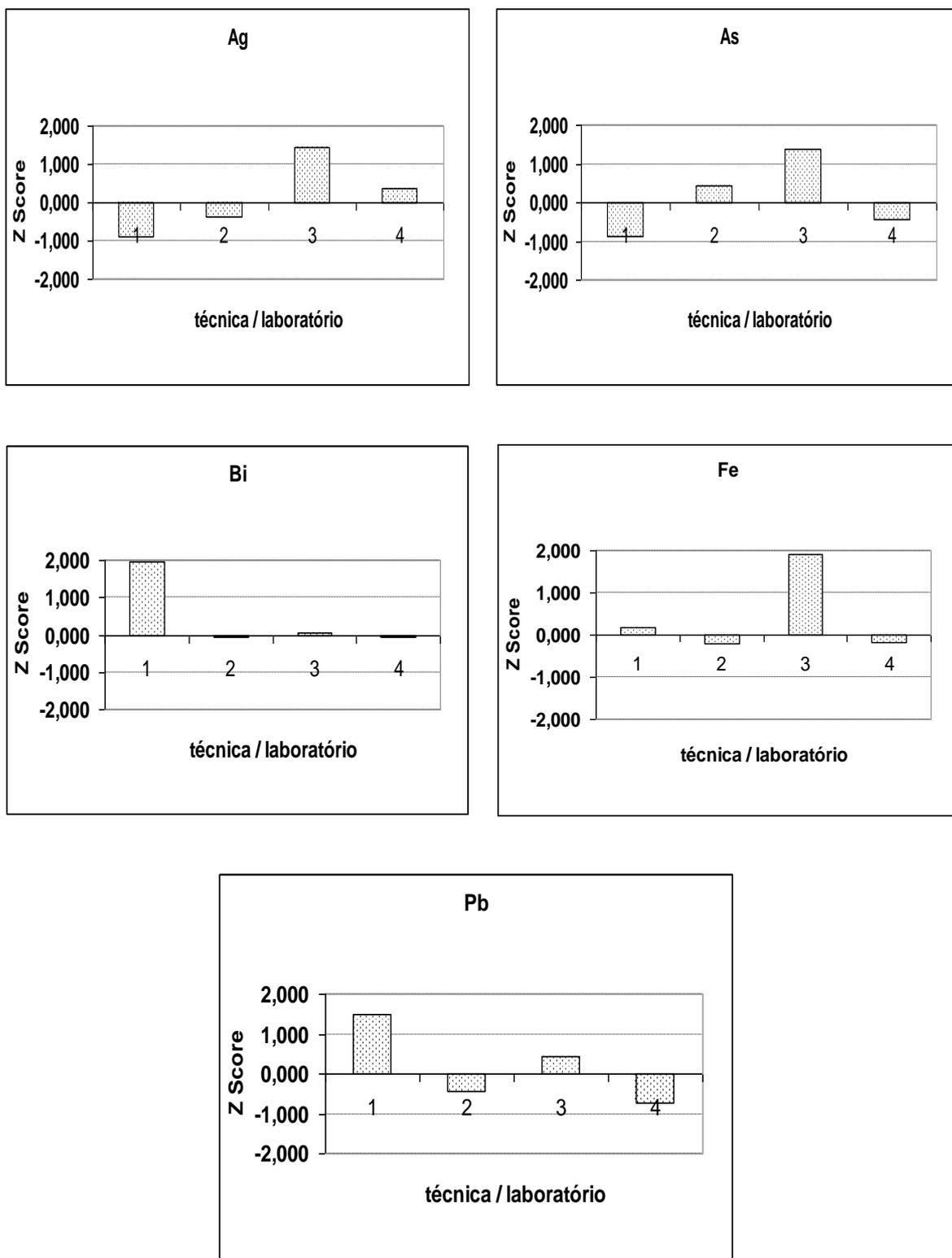


Figura 54- Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 580364. Lab. 1 (DC-ARC OES Caraíba / calibração externa com CRMs), Lab. 2 (ICP-MS Caraíba / calibração externa com padrão interno), Lab. 3 (ICP-MS Thermo / calibração externa com padrão interno), Lab. 4 (HR ICP-MS / spark OES Outokumpu).

Tabela 25 - Resultados obtidos para a Bobina 580365 em $\mu\text{g g}^{-1}$ empregando diferentes estratégias de determinação.

Analitos	DC-ARC OES Caraíba (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com padrão interno (n=3)	ICP-MS Thermo Calibração externa com padrão interno (n=2)	HR ICP-MS / spark OES Outokumpu	Técnica Outokumpu
Ag	7,24 ± 0,21	7,87 ± 0,01	9,76 ± 0,11	8,80	spark
As	0,71 ± 0,12	0,83 ± 0,01	0,98 ± 0,05	0,68	HR-ICP-MS
Bi	0,26 ± 0,01	0,10 ± 0,00	0,10 ± 0,00	0,11	HR-ICP-MS
Co	<0,5	< 0,1	0,01 ± 0,00	<0,006	HR-ICP-MS
Cr	<0,5	< 0,2	0,08 ± 0,01	<0,05	spark
Fe	2,64 ± 0,08	2,09 ± 0,00	3,34 ± 0,13	1,80	HR-ICP-MS
Mn	<0,5	<0,2	0,04 ± 0,01	<0,1	spark
Ni	<1	0,37 ± 0,00	0,67 ± 0,03	0,20	spark
Pb	0,46 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,31 ± 0,02	0,23	HR-ICP-MS
Sb	<1	0,33 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,29	HR-ICP-MS
Se	<1	0,37 ± 0,01	1,29 ± 0,09	0,10	HR-ICP-MS
Sn	<0,5	<0,2	0,08 ± 0,00	<0,007	HR-ICP-MS
Te	<0,5	0,13 ± 0,00	0,23 ± 0,08	0,11	HR-ICP-MS
Zn	<1	< 0,5	0,67 ± 0,00	<0,1	HR-ICP-MS

Não foram informados os desvios padrão para os resultados da Outokumpu.

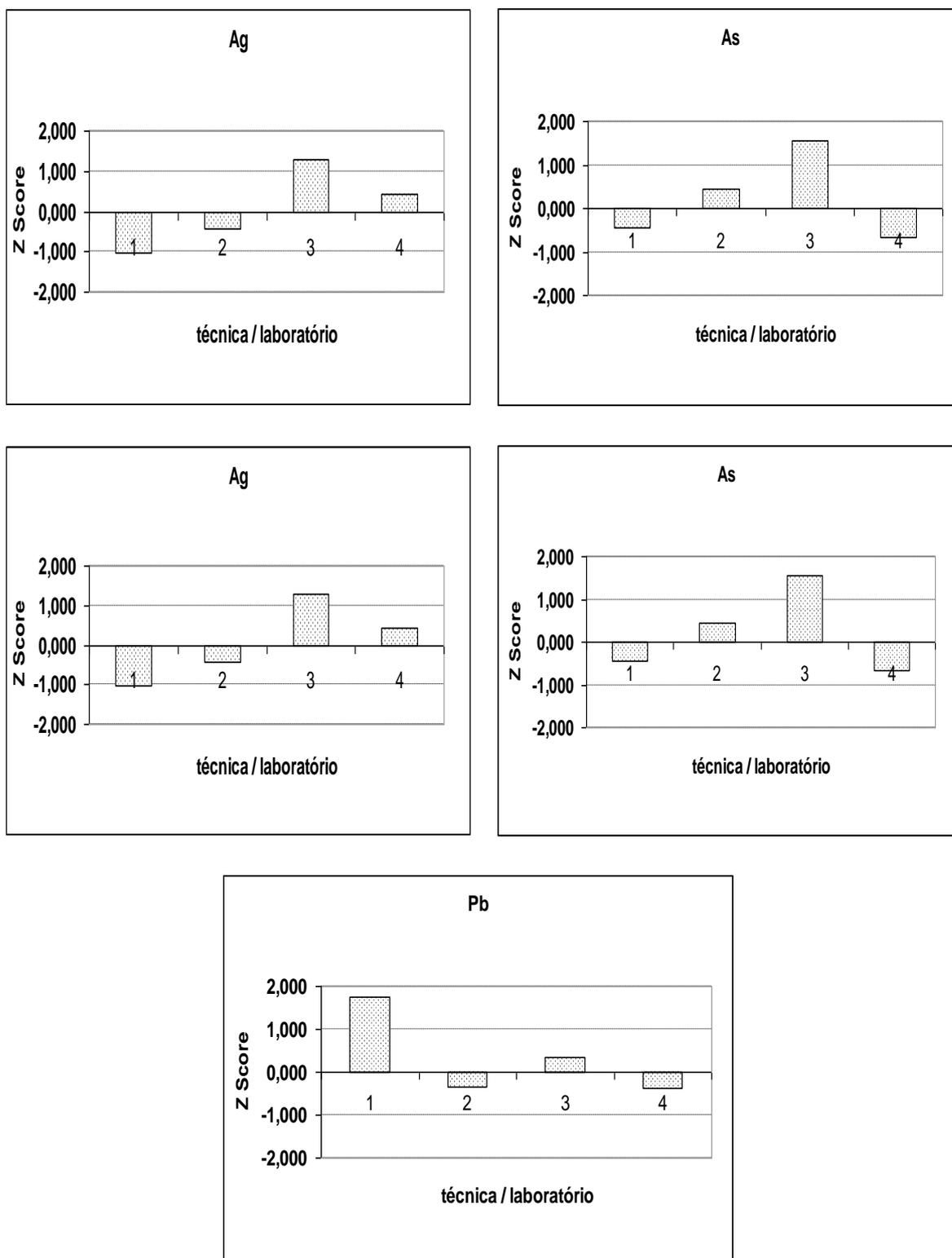


Figura 55 - Gráficos de Z Score referentes à amostra Bobina 580365. Lab. 1 (DC-ARC OES Caraíba / calibração externa com CRMs), Lab. 2 (ICP-MS Caraíba / calibração externa com padrão interno), Lab. 3 (ICP-MS Thermo / calibração externa com padrão interno), Lab. 4 (HR ICP-MS / spark OES Outokumpu).

Avaliando os resultados obtidos nos gráficos z-score das bobinas (figuras 47 a 55), conclui-se que as amostras analisadas pelo procedimento proposto neste trabalho, empregando a técnica ICP-MS, levaram a um maior número de resultados excelentes, quando comparada com as outras técnicas e laboratórios (43 resultados excelentes e 2 satisfatórios). A totalização destes resultados encontrados para cada analito, por laboratório, é mostrada na Tabela 26.

Tabela 26 – Totalização dos resultados excelentes encontrados pelos Lab.1, Lab.2, Lab.3 e Lab.4 para as amostras de bobinas.

Analitos	Lab.1	Lab.2	Lab.3	Lab.4
Ag	9	9	3	8
As	7	9	7	4
Bi	1	9	9	9
Fe	9	8	3	5
Pb	3	8	9	7
Total de resultados excelentes	29	43	31	33

As diferenças do total de determinações (45 para cada laboratório) foram classificadas como resultados satisfatórios. Verificou-se que nas determinações do Bi e do Pb, com emprego do DC-ARC OES e calibração externa com CRMs (Lab.1), houve um desempenho satisfatório na maioria deles. Os resultados obtidos no laboratório Thermo (Lab.3), revelam que as determinações com uso do ICP-MS (calibração com adição de analito e padrão interno), foram na sua maioria satisfatórios para Ag e Fe. Para o laboratório Outokumpu (Lab.4) os resultados foram satisfatórios, principalmente, para As e Fe com uso da técnica ICP-MS com equipamento de alta resolução.

As Tabelas 27 e 28 apresentam os resultados de duas amostras de cone analisadas com a técnica ICP-MS do laboratório da Caraíba, empregando diferentes técnicas de calibração: a) calibração externa com soluções padrão (Merck) e uso de padrões internos; b) calibração externa com soluções dos CRMs BAM-M381, BAM-M382, BAM-M383 e BAM-M384 e uso de padrões internos. Verifica-se que os resultados são similares e pode-se concluir que a matriz da amostra não está interferindo nos resultados, uma vez que as soluções estoque utilizadas não contém cobre e as soluções obtidas com os CRMs tem praticamente a mesma concentração de cobre das amostras.

Tabela 27 – Resultados obtidos para o Cone (05/10/11 09:00h) empregando diferentes técnicas de calibração.

Analito	ICP-MS Caraíba Calibração externa com soluções padrão (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com CRMs BAM (n=3)
Ag	7,33 ± 0,04	7,91 ± 0,04
As	0,43 ± 0,04	0,40 ± 0,04
Bi	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00
Co	< 0,1	< 0,1
Cr	< 0,2	< 0,2
Fe	0,85 ± 0,08	1,29 ± 0,14
Mn	< 0,2	< 0,2
Ni	0,56 ± 0,03	0,58 ± 0,02
Pb	0,22 ± 0,00	0,28 ± 0,01
Sb	0,21 ± 0,01	0,22 ± 0,01
Se	0,31 ± 0,09	0,36 ± 0,06
Sn	< 0,20	< 0,20
Te	0,27 ± 0,01	0,32 ± 0,02
Zn	0,66 ± 0,02	0,66 ± 0,02

Tabela 28- Resultados obtidos para o Cone (18/10/11 07:30h) empregando diferentes técnicas de calibração.

Analito	ICP-MS Caraíba Calibração externa com soluções padrão (n=3)	ICP-MS Caraíba Calibração externa com CRMs BAM (n=3)
Ag	5,82 ± 0,05	6,41 ± 0,06
As	0,39 ± 0,02	0,37 ± 0,04
Bi	0,06 ± 0,00	0,05 ± 0,00
Co	< 0,1	< 0,1
Cr	< 0,2	< 0,2
Fe	0,92 ± 0,13	1,36 ± 0,20
Mn	< 0,2	< 0,2
Ni	0,21 ± 0,01	0,22 ± 0,02
Pb	0,22 ± 0,00	0,23 ± 0,03
Sb	0,24 ± 0,01	0,22 ± 0,01
Se	0,23 ± 0,05	0,33 ± 0,05
Sn	< 0,20	< 0,20
Te	0,27 ± 0,02	0,31 ± 0,02
Zn	0,65 ± 0,03	0,67 ± 0,12

5. CONCLUSÕES

O procedimento proposto para determinação de impurezas em cobre eletrolítico empregando espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente, em substituição à espectrometria de emissão óptica com Arco DC mostrou-se adequado e apresenta as seguintes vantagens:

- ✓ A técnica ICP-MS é multielementar rápida e pode ser automatizada com o uso de amostrador automático, sendo, portanto, adequada para análise de rotina.
- ✓ As soluções padrão substituem os materiais de referência certificados de cobre utilizados no espectrômetro de Arco DC com as seguintes vantagens: são facilmente encontradas no mercado; o custo e consumo são muito menores e a versatilidade para introduzir novos analitos é maior.
- ✓ A técnica ICP-MS tem alta sensibilidade para determinação de impurezas em cobre e, portanto, os limites de detecção são melhores e possibilita o uso em análise qualitativa e quantitativa.
- ✓ A calibração com soluções estoque é rápida e elimina a necessidade dos demorados estudos de volatilização dos padrões sólidos.
- ✓ Os eletrodos de grafite de alta pureza e custo elevado deixam de ser necessários.

Entretanto podem-se destacar as seguintes desvantagens do método proposto empregando a técnica ICP-MS:

- ✓ É necessária a dissolução das amostras.
- ✓ A possibilidade de contaminação das amostras é alta, porque é necessária uma diluição elevada (5000 x) para reduzir a concentração dos íons de cobre.
- ✓ O alto teor de cobre das amostras provoca depósitos e obstruções nos orifícios dos cones, o que provoca degradação nas intensidades dos analitos e exige limpeza semanal dos cones.
- ✓ Interferências não espectrais como a discriminação de massas, devido ao efeito espaço-carga, causado pela grande quantidade de íons cobre

presentes no sistema de extração e focalização, provocam variações nas intensidades dos analitos.

Para compensar estas interferências não espectrais e conseguir menores limites de quantificação, foi necessário associar a calibração externa em meio HNO_3 2% (v v^{-1}) com o uso de padrões internos e reagentes (água e HNO_3) de elevada pureza.

Os elementos Zn, Fe e Pb, presentes no ambiente, constantemente contaminam a água e o HNO_3 , o que requer um controle diário destes reagentes. Vale destacar que o alto consumo de argônio necessário para utilizar o equipamento durante a rotina de 24 horas (aproximadamente $8.400 \text{ m}^3/\text{ano}$ – R\$ 52.000) é compensado quando comparado com o custo dos eletrodos, materiais de referência certificados e argônio de purga do sistema óptico utilizados no DC-ARC OES (aproximadamente R\$ 77.000/ano - 2010).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGATEMOR, C.; BEAUCHEMIN, D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review, *Analytica Chimica Acta*, v. 706, p. 66– 83, 2011.
- APRESENTAÇÃO ICP-MS SERIE X, Thermo Electron Corporation, 2006.
- BALARAM, V. Recent developments in analytical techniques for characterization of ultra pure materials — An overview, *Bulletin of Materials Science*. 28, p. 345–348, 2005.
- BAM - Federal Institute for Materials Research and Testing, http://www.rm-certificates.bam.de/en/certificates/non_ferrous_and_alloys/copper/index.htm, acessado em novembro de 2011.
- BEAUCHEMIN, D. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 82, p. 4786–4810, 2010.
- BECKER, J. S.; DIETZE, H-J. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials, *International Journal of Mass Spectrometry*, 228, p. 127–150, 2003.
- BRAVO, J. L. Eletrólise, in *Curso ministrado na Caraíba Metais*, Dias D'Ávila, Bahia, 1996.
- CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM, *Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes do Programa de Medição Interlaboratorial para Certificação de CBPA-1 e CBPA-2*, 2007.
- CHIBA, K.; INAMOTO, I. and SAEKI, M. Application of Isotope Dilution Analysis-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the Precise Determination of Silver and Antimony in Pure Copper, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7, p.115-119,1992.
- CHUI, Q. S. H.; BISPO, J. M. A.; YAMASHITA, C. O. O papel dos programas interlaboratoriais para a qualidade dos resultados analíticos, *Química Nova*, v. 27, 6, p. 993-1003, 2004.
- CURTIUS, A. II Curso Teórico e Prático sobre Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 10 a 12 de novembro de 2008.
- DASS, C. *Fundamentals of contemporary mass spectrometry*, Wiley-Interscience Series on Mass Spectrometry, 2007.
- DATE, A.R.; GRAY, A.L. *The application of Inductively coupled Plasma Mass Spectrometry*, Chapman & Hall, New York, 1989, 224p.
- DE CAPITANI, E. M.; SAKUMA, A. M.; TIGLEA, P.; *Ecotoxicologia do arsênio e seus compostos*; Salvador, Centro de Recursos Ambientais – CRA, 2002.
- ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA ET-05, Produto: Cátodo CBM, Caraíba Metais, rev. 08, 2006.
- EVANS, E. H.; GIGLIO, J. J. Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - A Review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, p. 1–18, 1993.
- GIL, R.A. II Curso Teórico e Prático sobre Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) - Interferências. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 10 a 12 de novembro de 2008.
- GINÉ-ROSIAS, M.F. *Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)*, Piracicaba: CENA, Série Didática, v.4, 1999.

GRAZHULENE, S. S. State-of-the-art in analytical characterization of high purity solid samples by different spectroscopic methods, *Bulletin of Materials Science*, 28, pp. 339–343, 2005.

GRAY, A. E DATE, A. R. Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry Using Continuum Flow Ion Extration. *Analyst*, v.108, p. 1033-1050, 1980.

HASSLER, J.; BARTH, P.; RICHTER, S.; MATSCHAT, R.; Determination of trace elements in high-purity copper by ETV-ICP OES using haloncarbons as chemical modifiers, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 2011.

Hoffmann, E.; Stroobant, V. *Mass Spectrometry - Principles and Applications*, 3rd ed., Wiley, 2007.

HOUK, R.S.; FASSEL, V.A.; FLESCHE, G.D.; SVEC, H.J.; GRAY, A.L. AND TAYLOR, C.E. Inductively Coupled Argon Plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements, *Analytical Chemistry*, v.52, p. 2283-2289, 1980.

HUANG, M.D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. The determination of trace impurities in high-purity copper using flame atomic absorption spectrometry with a continuum source, *ISAS*. 2001.

INSTITUTO DE TECNOLOGIA AUGUST KEKULÉ – ITAK, Programa de Proficiência Interlaboratorial em Minério e Concentrado de Cobre, 2ª Rodada, 2011.

JAKUBOWSKI, N., Analytical plasma ion sources for elemental mass spectrometry: where are we coming from—where are we going to? *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, p. 673–684, 2008.

JARVIS, K.E.; GRAY, A.L. and HOUK, R.S. *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*, London, Black & Son Ltd., 380p, 1992.

JARVIS, K. E.; MASON, P.; PLATZNER, T.; WILLIAMS, J. G. Critical assessment of the effects of *skimmer* cone geometry on spectroscopic and nonspectroscopic interference in inductively coupled, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, p.689-696, 1998.

LANGE, B.; RECKNAGEL, S.; CZERWENSKY, M.; MATSCHAT, R.; MICHAELIS, M.; PEPLINSKI, B.; PANNE, U., Analysis of pure copper – a comparison of analytical methods *Microchimica Acta*, 160, p. 97–107, 2008.

LIM, J.-W.; MIMURA, K.; ISSHIKI, M. Application of glow discharge mass spectrometry for direct trace impurity analysis in Cu films, *Applied Surface Science*, 227, p. 300–305, 2004.

MAHAN, C. A.; Evaluation of a Direct Current Arc Charge Injection Device Spectrograph for Direct Analysis of Soils, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, p. 247-254, 1997.

MCLEAN, J.A.; ZHANG, H.; MONTASER, A. A Direct Injection High efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, v.70, p.1012-1020, 1998.

MAHAN, C. A. Evaluation of a Direct Current Arc Charge Injection Device Spectrograph for Direct Analysis of Soils, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, p. 247–254, 1997.

MAIA, S.M. II Curso Teórico e Prático sobre Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) – Técnicas alternativas de introdução de amostras em ICP-MS. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 10 a 12 de novembro de 2008.

MASON, T. F. D.; WEISS, D. J.; HORSTWOOD, M. et al. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 1. Spectral interferences and their correction, *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 19, p. 209 – 217, 2004.

MASON, T. F. D.; WEISS, D. J.; HORSTWOOD, M. et al. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 2. Correcting for mass discrimination effects, *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 19, p. 218 – 226, 2004.

MATSCHAT, R.; HEINRICH, H.-J.; CZERWENSKY, M.; KUXENKO, S.; KIPPHARDT, H. Multielement trace determination in high purity advanced ceramics and high purity metals, *Bulletin of Materials Science*, 28, p. 361–366, 2005.

MATSCHAT, R.; CZERWENSKY, M.; HAMESTER, M.; PATTBERG, S. Investigations concerning the analysis of high-purity metals (Cd, Cu, Ga and Zn) by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius J Anal Chem*, 359, p. 418–423, 1997.

MAY, T.W.; WIEDMEYER, R. H. A table of polyatomic interferences in ICP-MS, *Atomic Spectroscopy*, 19, p. 150-155, 1998.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - NIST,

<https://www-s.nist.gov/srmors/pricerpt.cfm>, acessado em novembro de 2011.

MONTASER, A.; *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, 966 p., 1998.

OLIVEIRA, A. P.; Determinação de Cu, Zn e Se em soro humano por ICP-MS, *Revista Analytica*, 25, outubro/novembro, 2006.

PACKER, A. P.; GERVASIO, A. P. G.; MIRANDA, C.E.S.; REIS, B. F.; MENEGÁRIO, A. A.; GINÉ, Maria F. On-line electrolytic dissolution for lead determination in high-purity copper by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 485, p.145–153, 2003.

PATTBERG, S. ; MATSCHAT, R. Determination of trace impurities in high purity copper using sector-field ICP-MS: continuous nebulization, flow injection analysis and laser ablation, *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 364, p. 410–416, 1999.

PODLAHA, R. Isotope Abundances, Interferences and DRC information, *Perkin Elmer Sciex*, 2008.

POPS, H. The role of the conductor in the manufacture and performance of magnet wire. *Electrical Insulation Magazine*, IEEE, 11, p. 17-23, 1995.

POPS, H. The metallurgy of copper wire. *Copper Development Association Inc.*, 1997.

POZEBON, D. II Curso Teórico e Prático sobre Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) – Fundamentos da técnica LA-ICP-MS. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 10 a 12 de novembro de 2008.

PROCOBRE, <http://www.procobre.org/pt/>, acessado em setembro de 2011.

RECKNAGEI, S.; MATSCHAT, R. Analysis of a copper alloy: Comité Consultatif pour la Quantite de Matière (CCQM) pilot study P76 international intercomparison, *Accred Qual Assur*, 13, p. 433–441, 2008.

SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B. ; OLKUSZEWSKI, J. L. et al, Determination of Trace Metals in Electrolytic Copper by ICP OES and ICP-MS, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48, p. 681-687, 2005.

SANTOS, S. B. Elementos traço em soro sanguíneo medidos pelos métodos PIXE e ICP-MS. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (USP), 2007.

SILVA, F. V.; SILVA, C. S.; MARTINS, J. C. et all. Determinação de elementos traços em cobre eletrolítico por ICP-MS: Desempenho da nova interface de focalização de íons com arranjo em 90 graus, Trabalho apresentado na 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.

SKOOG, D.A.; Princípios de Análise Instrumental, Bookman, 5ª edição, 2002.

SMART, J.S., The effect of impurities in copper in copper: the metal its alloys and compounds, Ed., New York, p. 410-416,1954.

THOMAS, R. A Beginner's Guide to ICP-MS, Spectroscopy, Part 5, O sistema de focalização, 16, p. 38-44, 2001.

THORNTON, C. P.; LAMBERG-KARLOVSKY, C. C.; LIEZERS, M.; YOUNG, S. M. M. On Pins and Needles: Tracing the Evolution of Copper-base Alloying at Tepe Yahya, Iran, via ICP-MS Analysis of Common-place Items, Journal of Archaeological Science, 29, p.1451–1460, 2002.

TORMEN, L. II Curso Teórico e Prático sobre Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) – Aspectos instrumentais em ICP-MS. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 10 a 12 de novembro de 2008.

VOGEL, Análise Inorgânica Quantitativa, Guanabara Dois, 690 p., 1981.

ZHOU Z.; ZHOU K., HOU X. Arc/Spark Optical Emission Spectrometry Principles, Instrumentation, and Recent Applications, Applied Spectroscopy Reviews, 40, p.165–185, 2005.