



UFSM

Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO
DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM POLÍMEROS POR
LA-ICP-MS**

Mônica Voss

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2016

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO
DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM POLÍMEROS POR
LA-ICP-MS**

por

Mônica Voss

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**

Santa Maria, RS, Brasil

2016

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE
CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM POLÍMEROS POR LA-ICP-MS**

Elaborada por

Mônica Voss

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler – Orientador (UFSM-RS)

Prof. Dr. Edson Irineu Müller (UFSM-RS)

Prof. Dr. Márcia Foster Mesko (UFPEL-RS)

Santa Maria, 23 de fevereiro de 2016.

Declaração

A pesquisa descrita nesta Dissertação foi totalmente elaborada por mim e as informações retiradas da literatura estão devidamente referenciadas. Esta dissertação (ou partes dela) não foi apresentada anteriormente para obtenção de qualquer outro grau.

Mônica Voss

AGRADECIMENTOS

A **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ)** e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)** pela possibilidade de execução desse trabalho.

A **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pelo incentivo a pesquisa.

Ao **Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler**, pela orientação neste trabalho, pelo exemplo profissional, pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal, pelo convívio e amizade.

Ao **Prof. Dr. Edson Irineu Müller**, pelas contribuições feitas durante o decorrer deste trabalho, pela participação na banca de exame de qualificação e banca examinadora.

A **Prof. Dr^a. Márcia Foster Mesko**, pela participação na banca examinadora, pelas contribuições feitas para o aprimoramento deste trabalho.

Aos Profs. **Drs. Érico M. M. Flores, Fábio A. Duarte, Cezar A. Bizzi, Paola A. Mello, José N. G. Paniz e Rodrigo C. Bolzan** pelas contribuições durante o desenvolvimento das atividades do mestrado, pelo exemplo profissional e pela amizade.

Aos colegas do LAQIA pelo convívio, amizade e colaboração. Em especial ao, **Matheus A. G. Nunes, Gabriela Corazza e Francisco C. da Rosa** pela amizade, colaboração nas atividades do mestrado e conhecimento transmitido ao longo desses dois anos. Ao **Gabriel S. de Carvalho** pela colaboração direta no desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Ademir** e a **Valéria** da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Química pela disponibilidade e atenção.

Em especial, agradeço a minha família que sempre me incentivou a estudar e deu suporte para que isso fosse possível, além da compreensão e palavras de conforto em momentos difíceis.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
SUMÁRIO	VI
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Laser – histórico e princípios de funcionamento	5
2.2 Influência do comprimento de onda em LA	8
2.3 Influência da duração do pulso de radiação na interação com materiais sólidos	10
2.4 Ablação com laser acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	13
2.4.1 Calibração em LA-ICP-MS.....	15
2.5 Fenômenos que ocorrem em polímeros durante a ablação com laser	17
2.6 Análises de polímeros por ablação com laser	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Instrumentação	23
3.1.1 Procedimentos	25
3.2 Reagentes e Soluções	28
3.3 Amostras e Materiais de Referência	29
3.4 Tratamento dos dados	30
3.5 Otimizações dos parâmetros do sistema de LA-ICP-MS	31
3.5.1 Efeito do volume de solução de referência adicionado ao disco.....	31

3.5.2 Avaliação da vazão do gás carregador	31
3.5.3 Avaliação dos parâmetros de ablação para análise de embalagens poliméricas por LA-ICP-MS	32
3.6 Calibração utilizando discos de náilon.....	32
3.7 Análise de amostras de embalagens por LA-ICP-MS.....	33
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	35
4.1 Caracterização das amostras de polímeros	35
4.1.1 Preparo das amostras.....	35
4.1.2 Determinação da distribuição do tamanho de partícula	36
4.1.3 Determinação da composição elementar das amostras de polímeros...	38
4.2 Otimizações das condições de ablação	39
4.2.1 Avaliação do volume de solução de referência utilizada na calibração..	40
4.3 Avaliação da vazão do gás carregador.....	44
4.3.1 Avaliação dos parâmetros do laser	50
4.3.1.1 Avaliação do efeito da energia da radiação laser.....	50
4.3.1.2 Avaliação do efeito do diâmetro do feixe de radiação.....	52
4.3.1.3 Avaliação do efeito da velocidade de varredura do feixe de laser.....	56
4.3.1.4 Efeito da frequência do pulso laser.....	59
4.4 Calibração em LA-ICP-MS.....	60
4.4.1 Avaliação do poliestireno como material para a calibração em LA-ICP-MS.....	61
4.4.2 Avaliação do poli-caprolactona como material para a calibração em LA-ICP-MS.....	63
4.4.3 Avaliação de discos porosos de polietileno como material para a calibração em LA-ICP-MS	64

4.5 Calibração em LA-ICP-MS utilizando discos de náilon	67
4.5.1 Determinação dos limites de detecção e quantificação por LA-ICP-MS	73
4.6 Análise de amostras poliméricas por LA-ICP-MS	75
5 CONCLUSÕES	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração dos processos associados à interação da radiação eletromagnética com a matéria. A) absorção da radiação, B) emissão espontânea da radiação e C) emissão estimulada da radiação. EF: estado fundamental; EE: estado excitado.....	6
Figura 2. Esquema básico de um dispositivo laser.....	7
Figura 3. Esquema da interação do laser fs com material sólido e fenômenos pontuais durante a ablação.....	11
Figura 4. Esquema da interação do laser ns com material sólido e fenômenos pontuais durante a ablação.....	11
Figura 5. Configuração do acoplamento de um sistema de LA-ICP-MS.	14
Figura 6. Sistema de ablação com laser utilizado no trabalho.....	24
Figura 7. Detalhe das conexões do tubo de <i>Tygon</i> ® com tubo injetor da tocha.	24
Figura 8. Imagem das mostras A, B, C, D, E, F, G na forma de comprimidos.	30
Figura 9. (A) Procedimento de adição da solução de referência sobre o disco de náilon e (B) secagem do disco de náilon com aquecimento por infravermelho.	31
Figura 10. Fluxograma das condições avaliadas para a análise de polímeros por LA-ICP-MS.....	34
Figura 11. Distribuição do tamanho de partícula dos polímeros moídos (n=3).....	36
Figura 12. Representação do perfil do sinal para ⁸⁸ Sr obtido após a ablação do disco de náilon.....	40
Figura 13. Perfil dos sinais obtidos para a adição de 10 µL de solução de referência à 5 mg L ⁻¹ de C, Sr, Pb (eixo primário), Cd, Cr e Zn (eixo secundário) ao disco de náilon.	42
Figura 14. Perfil dos sinais obtidos para a adição de 100 µL de solução de referência à 5 mg L ⁻¹ de C, Sr, Pb (eixo primário), Cd, Cr e Zn (eixo secundário) ao disco de náilon.....	43
Figura 15. Perfil dos sinais obtidos para a adição de 40 µL de solução de referência à 5 mg L ⁻¹ de C, Sr, Pb (eixo primário), Cd, Cr e Zn (eixo secundário) ao disco de náilon.	44

Figura 16. Avaliação da formação de íon carga dupla e íons óxidos em LA-ICP-MS, a partir da ablação de um disco de náilon contendo $5 \mu\text{g g}^{-1}$ de Ba e Ce. .45	45
Figura 17. Intensidade de sinal para ^{59}Co e $^{59}\text{Co}/^{13}\text{C}$ em diferentes vazões de Ar como gás carregador, obtido a partir da ablação de um disco de náilon contendo $5 \mu\text{g g}^{-1}$ de Co.....47	47
Figura 18. Intensidade de sinal para ^{115}In e $^{115}\text{In}/^{13}\text{C}$ em diferentes vazões de Ar como gás carregador, obtido a partir da ablação de um disco de náilon contendo $5 \mu\text{g g}^{-1}$ de In.47	47
Figura 19. Intensidade de sinal para ^{208}Pb e $^{208}\text{Pb}/^{13}\text{C}$ em diferentes vazões de Ar como gás carregador, obtido a partir da ablação de um disco de náilon contendo $5 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb.....48	48
Figura 20. Intensidade de sinal para ^{13}C em diferentes vazões de Ar como gás carregador, obtido a partir da ablação de um disco de náilon.....49	49
Figura 21. Influência da fluência do laser na ablação do disco de náilon enriquecido com uma solução de referência à 5mg L^{-1} de Zn, Sr, Cd e Pb.....51	51
Figura 22. Efeito do diâmetro do feixe laser sobre a intensidade do sinal do ^{66}Zn por LA-ICP-MS.....53	53
Figura 23. Efeito do diâmetro do feixe laser sobre a intensidade do sinal do ^{88}Sr por LA-ICP-MS.....53	53
Figura 24. Efeito do diâmetro do feixe laser sobre a intensidade do sinal do ^{112}Cd por LA-ICP-MS.....54	54
Figura 25. Efeito do diâmetro do feixe laser sobre a intensidade do sinal do ^{208}Pb por LA-ICP-MS.....54	54
Figura 26. Efeito da velocidade de varredura na intensidade do sinal para ^{66}Zn , aplicando fluência de $17,9 \text{J cm}^{-2}$56	56
Figura 27. Efeito da velocidade de varredura na intensidade do sinal para ^{88}Sr , aplicando fluência de $17,9 \text{J cm}^{-2}$57	57
Figura 28. Efeito da velocidade de varredura na intensidade do sinal para ^{112}Cd , aplicando fluência de $17,9 \text{J cm}^{-2}$57	57
Figura 29. Efeito da velocidade de varredura na intensidade do sinal para ^{208}Pb , aplicando fluência de $17,9 \text{J cm}^{-2}$58	58
Figura 30. Intensidades dos sinais para as frequências avaliadas para o ^{53}Cr , ^{88}Sr , ^{112}Cd e ^{208}Pb , após ablação de discos de náilon contendo $5 \mu\text{g g}^{-1}$ dos respectivos analitos (n = 3).59	59

Figura 31. Recuperações para As, Cd, Cr, Sn e Pb no poliestireno, após MIC e determinação por ICP-MS (n=3).	62
Figura 32. Recuperações para Co, Cd, Cu, Mn, Ni, Sr e Pb no poli-caprolactona, após MIC e determinação por ICP-MS (n=3).	63
Figura 33. Perfil da distribuição de Co, Cd, Cu, Mn, Ni, Sr e Pb no comprimido, após o preparo do PCL e adição de analito.....	64
Figura 34. Curvas de calibração obtidas por LA-ICP-MS para As, Cd, Cr e Pb, utilizando discos porosos de polietileno sem e com normalização com ^{13}C (n=3).....	66
Figura 35. Curvas de calibração obtidas por LA-ICP-MS utilizando discos de náilon sem e com normalização com ^{13}C (n = 3).	68
Figura 36. Formação de um plasma na superfície da amostra A.	81
Figura 37. Intensidades dos sinais de carbono para as amostras e o disco de náilon.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferentes lasers utilizados na LA-ICP-MS. Adaptado da referência 16.8	8
Tabela 2. Análises qualitativas e quantitativas e formas de calibração para a determinação de contaminantes em polímeros..... 19	19
Tabela 3. Condições operacionais para a análise de polímeros por LA-ICP-MS.....25	25
Tabela 4. Condições operacionais para análise das soluções por ICP-MS.....27	27
Tabela 5. Diâmetro médio das partículas em diferentes proporções volumétricas obtidas após moagem criogênica (n=3).37	37
Tabela 6. Diâmetro do feixe laser (μm) em função da energia aplicada por área (J cm^{-2}).55	55
Tabela 7. Faixa de calibração para os isótopos estudados.72	72
Tabela 8. LD e LQ determinados pela técnica de LA-ICP-MS empregando disco de náilon para calibração e para ICP-MS com nebulização pneumática (n = 10).....74	74
Tabela 9. Comparação dos resultados obtidos por LA-ICP-MS análise direta de sólidos e ICP-MS análise das soluções obtidas após MIC para as amostras de polímeros (os resultados obtidos representam a média \pm desvio padrão, $\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3).....77	77
Tabela 10. Resultados obtidos por LA-ICP-MS e ICP- MS para os materiais de referência certificados de amostras poliméricas (n = 3).85	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

GMC, mercado global comum

LIBS, espectroscopia de emissão com plasma induzido por laser, do inglês *laser-induced breakdown spectroscopy*

ETV-ICP-MS, vaporização eletrotérmica combinada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *electrothermal vaporization coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry*

LA, ablação com laser, do inglês *laser ablation*

ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*

LA-ICP-MS, ablação com laser combinada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *laser ablation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry*

Nd:YAG, bastão de ítrio e alumínio dopado com neodímio, do inglês *neodymium-doped yttrium aluminium garnet*

Laser, amplificação da luz por emissão estimulada de radiação, do inglês *light amplification by stimulated emission of radiation*

E.E, estado excitado

E.F, estado fundamental

fs, femtosegundo

ns, nanosegundo

NIST, do inglês *National Institute of Standards and Technology*

UV, ultravioleta

ps, picosegundo

ICP, plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma*

CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*

RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*

PE, polietileno

ABS, acrilonitrila butadieno estireno

PVC, cloreto de polivinil

PVDF, fluoreto de vinilideno

CCD, dispositivo de carga acoplada, do inglês *charge coupled device*

I/O, entrada / saída, do inglês *input / output*

PTFE, politetrafluoretileno

MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave-induced combustion*

RF, radiofrequência

LQ, limite de quantificação, do inglês *limited of quantification*

LD, limite de detecção, do inglês *limited of detection*

PP, polipropileno

PS, poliestireno

PCL, poli-caprolactona

NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês *neutron activation analysis*

GF-AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *graphite-furnace atomic absorption spectrometry*

m/z, razão massa/carga

SD, desvio padrão, do inglês *standard deviation*

Título: Desenvolvimento de metodologia para a determinação de contaminantes inorgânicos em polímeros por LA-ICP-MS

Autora: Mônica Voss

Orientador: Dr. Valderi Luiz Dressler

No presente trabalho, foi avaliado, um procedimento de calibração para a determinação de As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sr e Zn em embalagens poliméricas por ablação com laser acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS). A nova proposta do trabalho é a utilização de disco de náilon para a calibração como um material que represente a matriz de amostras poliméricas, devido principalmente às semelhanças em relação a distribuição e concentração de carbono no disco de náilon e em materiais poliméricos. Essa condição possibilitou a utilização do isótopo ^{13}C como um elemento de referência durante as análises por LA-ICP-MS. Uma das principais vantagens do procedimento proposto é a possibilidade de utilização de soluções de referência aquosas, adicionadas sobre o disco de náilon e secas antes da etapa de ablação, evitando assim o preparo de padrões sólidos, geralmente empregados para a calibração na técnica de LA-ICP-MS. Desta maneira, foi avaliado o efeito da normalização da intensidade do sinal de cada elemento em função da intensidade do ^{13}C , a vazão do gás carregador, a energia, diâmetro do feixe laser, velocidade de varredura, frequência de pulso e os diferentes tratamentos da amostra. A exatidão dos resultados obtidos por LA-ICP-MS foi avaliada através da análise de materiais de referência de polímeros, além da comparação com os resultados obtidos por ICP-MS após combustão iniciada por micro-ondas. Os limites de detecção por LA-ICP-MS foram cerca de 1 a 2 ordens de grandeza maiores que os obtidos na análise das amostras decompostas por ICP-MS, mas o procedimento possibilitou a análise multielementar direta em amostras poliméricas.

Title: Development methodology for the determination of inorganic contaminants in polymers by LA-ICP-MS

Author: Mônica Voss

Advisor: Dr. Valderi Luiz Dressler

In the present work a new calibration strategy was evaluated for further determination of As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sr and Zn in food packaging by laser ablation and inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). The main innovation in this work was the use of nylon disks for calibration, due to its similarities with polymer samples regarding to carbon concentration and distribution through both materials. These conditions allowed the use of ^{13}C as reference element during the analysis by LA-ICP-MS. The main advantage of the proposed procedure is the possibility of using aqueous standard solutions to carry out the calibration, which were dispensed on the nylon disks and dried before ablation, avoiding the time-consuming procedures of standard preparation for LA-ICP-MS analysis. Parameters as analyte signal normalization with ^{13}C , carrier gas flow, laser energy, spot size, scan speed, pulse frequency and different treatments of the samples were investigated. Accuracy of LA-ICP-MS determinations were evaluated by analysis of certified reference materials of polymer samples, besides comparison with results obtained by ICP-MS after microwave-induced combustion. In this work, limits of detection obtained by LA-ICP-MS were 1 to 2 orders of magnitude higher than those usually obtained by ICP-MS with pneumatic nebulization. However, the procedure enabled the direct multielement analysis in polymer samples.

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento industrial, o uso de materiais poliméricos na indústria alimentícia tornou-se bastante frequente. Esses materiais geralmente estão presentes em diversos utensílios de produção, assim como nas embalagens utilizadas para armazenamento de ingredientes e produtos finais. Devido ao contato direto com os alimentos, esses materiais podem se tornar fontes de contaminação por elementos tóxicos, oriundos da síntese desses polímeros, através de catalisadores ou aditivos modificadores, tais como plastificantes, cargas, corantes, pigmentos, estabilizantes, lubrificadores, agentes de cura, esponjamento, retardantes de chama e agentes antiestáticos.¹

Não há legislação que regulamenta a concentração máxima permitida de elementos contaminantes, tais como As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sr e Zn, nesses materiais empregados na indústria de alimentos. Entretanto, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece limites de migração destes elementos em embalagens poliméricas destinadas ao contato com os alimentos, sendo que o máximo permitido para As, Ba, Cd, Cr, Pb e Zn é de $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$, $1 \mu\text{g g}^{-1}$, $0,005 \mu\text{g g}^{-1}$, $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$, $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ e $25 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.²

Outra legislação que está em vigência é a Resolução Mercado Global Comum (GMC) de 1993, que define o limite máximo para a presença de metais em pigmentos que são utilizados para a fabricação de materiais poliméricos que podem entrar em contato com os alimentos. Para As, Ba, Cd, Cr, Pb e Zn o limite é de $50 \mu\text{g g}^{-1}$, $100 \mu\text{g g}^{-1}$, $100 \mu\text{g g}^{-1}$, $1000 \mu\text{g g}^{-1}$, $100 \mu\text{g g}^{-1}$ e $20000 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.³

Apesar do grande interesse na determinação de contaminantes em embalagens poliméricas, não foram encontrados na literatura procedimentos para a avaliação de qualidade. Neste sentido, os métodos disponíveis para a análise de polímeros apresentam alguns inconvenientes relativos às dificuldades de decomposição ou solubilização das amostras para posterior determinação dos elementos por técnicas como espectrometria de emissão óptica com plasma

indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) que, normalmente, necessitam que as amostras estejam em solução aquosa. Com isso, pode ser necessária a utilização de condições energéticas (alta pressão e temperatura). Em geral, os procedimentos de decomposição são morosos, empregam relativamente elevados volumes de reagentes e comumente a etapa de decomposição das amostras é suscetível a contaminações e perdas de analitos. Além disso, a etapa de diluição pode acarretar que os analitos fiquem abaixo do LD da técnica de determinação utilizada.⁴⁻⁹

Por outro lado, o emprego de técnicas de análise direta de amostras sólidas contornam esses problemas, uma vez que a etapa de preparo é mais simples ou até mesmo desnecessária. Desse modo, a análise direta de amostras sólidas através de técnicas como a espectroscopia de emissão com plasma induzido por laser (LIBS), vaporização eletrotérmica (ETV) ou ablação com laser (LA) acoplada a técnicas de determinação como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) possibilita o desenvolvimento de procedimentos rápidos, com menor consumo de reagentes e com bons limites de detecção.

A técnica de ablação com laser foi utilizada pela primeira vez por Thompson e colaboradores em 1981. Porém, somente em 1985, Gray utilizou a ablação com laser para a análise direta de sólidos.¹⁰ Essa técnica tem recebido destaque pela versatilidade e facilidade de acoplamento a técnicas de alta sensibilidade, como a ICP OES e a ICP-MS. O acoplamento com a técnica de ICP-MS tem se difundido por proporcionar baixos limites de detecção quando comparado com o acoplamento com a técnica de ICP OES.¹¹ A LA é uma técnica quase não destrutiva onde apenas picogramas a femtogramas de amostra são requeridas, além de necessitar pouco ou nenhum preparo de amostra.^{12,13} Adicionalmente, a análise por LA-ICP-MS permite a amostragem de pequenas áreas, possibilitando a determinação da concentração e distribuição espacial dos elementos na amostra.^{42,43,46}

Para que análise seja realizada por LA é necessário que ocorra a incidência de um feixe de radiação laser sobre a superfície da amostra, para remover o material em forma de partículas e vapor, as quais são carregadas até o plasma por um gás inerte, geralmente Ar.¹⁴ O tamanho da cratera feita pela radiação laser depende do comprimento de onda, sendo que em comprimentos de onda menores, as crateras tem menor diâmetro, em virtude da dissipação de calor ser menor. Isso

implica na vaporização diferenciada dos elementos a partir da amostra, fenômeno denominado de fracionamento elementar, sendo menor em comprimentos de onda menores. Além do comprimento de onda, as condições de operação do LA, tais como energia do pulso, modo de incidência e duração do feixe de laser possuem grande influência sobre a eficiência de ablação.¹¹

Uma das principais dificuldades na análise quantitativa por LA-ICP-MS está relacionada à calibração, pois requerer que os materiais utilizados para a calibração tenham a matriz semelhante à da amostra. Apesar de ser a forma mais adequada para calibração, o preparo dos padrões não é tão simples. Outra forma de calibração é o uso de materiais de referência certificados (CRM), porém ainda há poucos materiais disponíveis. Além da composição diferenciada entre padrões e amostras, o que pode resultar na interação diferenciada da radiação laser. Ainda podem ocorrer variações no vapor gerado pela ablação, efeito no transporte, atomização e ionização no plasma, que irão influenciar na ocorrência do fracionamento elementar, pois o mesmo é bastante dependente da matriz.¹⁵

Dessa forma, diferentes estratégias de calibração são reportadas, como (i) a utilização de materiais de referência certificados (CRM) com concentrações diferentes dos analitos; (ii) um único CRM enriquecido com diferentes quantidades dos analitos; (iii) a confecção dos padrões com ajuste de matriz, adicionando diferentes quantidades dos analitos e (iv) amostras previamente caracterizadas quanto à concentração dos analitos.¹⁶

Para melhorar a precisão e a exatidão na técnica de LA-ICP-MS, que na maioria dos casos é inferior ao sistema de ICP-MS com nebulização pneumática, é recomendada a utilização de padrões internos (PI).^{11,15} Entretanto, para uma melhor resposta, o PI deve atender a alguns requisitos como: (i) estar distribuído homogeneamente na amostra e no padrão; (ii) a sua concentração deve ser a mesma nos padrões e nas amostras; (iii) compensar as variações das intensidades dos sinais que ocorrem durante a interação do feixe de laser com a amostra; (iv) compensar os efeitos no transporte do material ablado e reações no plasma; e (v) corrigir as interferências físicas oriundas da matriz.¹⁵ Desta forma, o elemento utilizado como PI deve ser vaporizado, transportado, atomizado e ionizado no plasma do mesmo modo que o analito. De maneira geral, a normalização é realizada a partir da razão da intensidade do sinal do analito e de algum elemento majoritário que constitui a matriz da amostra. Neste sentido, o carbono tem sido utilizado como

PI para análise por LA-ICP-MS em diversas matrizes, como tecidos de animais,¹⁷⁻¹⁹ plantas,^{20,45,46} cabelo²¹ e polímeros,^{22,23} por ser o elemento majoritário neste tipo de amostras.

Tendo em vista, a dificuldade de calibração para a técnica de LA-ICP-MS, pela diferença de matriz entre os padrões e as amostras, este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de um método de calibração utilizando disco de náilon para representar uma matriz polimérica para a calibração, além da avaliação do uso de soluções de referência para a adição dos analitos no disco de náilon para a posterior determinação de As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sr e Zn em embalagens poliméricas que entram em contato com alimentos e/ou bebidas. Além disso, o ¹³C foi avaliado como elemento de referência para a normalização dos sinais. Ademais foram avaliadas três formas de pré-tratamento das amostras (i) moída, compactada e aquecida, (ii) moída e compactada e (iii) diretamente (pedaços da amostra foram cortadas de forma a acomodar na câmara de ablação). Considerando que os parâmetros do sistema LA-ICP-MS influenciam na análise, otimizações do método foram necessárias, tais como, a vazão do gás carregador, a energia do laser, o diâmetro do feixe de radiação, a velocidade de varredura e a frequência do pulso de laser, de forma a avaliar a possível aplicação da técnica para a análise quantitativa de todos os analitos estudados. Para a verificação da exatidão do método foram utilizados materiais de referência de polietileno de baixa densidade. Para a comparação dos resultados obtidos por LA-ICP-MS as amostras e CRM foram submetidos ao preparo de amostra por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC) e posterior determinação por ICP-MS e GF AAS (para As), o qual foi utilizado como método de referência.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Laser – histórico e princípios de funcionamento

Com base em estudos de Townes e Schawlow, Theodore Maiman desenvolveu o primeiro laser em 1960, nos Estados Unidos. Para tal, foi utilizado como meio ativo (fonte de emissão) um cristal de rubi (Al_2O_3 dopado com Cr^{3+}) e uma lâmpada de pulso intenso como fonte de energia. A cavidade óptica foi revestida de um material altamente refletor nas extremidades achatadas do bastão de rubi e uma lâmpada pulsada (*flash*) com formato helicoidal circundava o cristal de rubi, onde ocorria a formação de radiação coerente com alta densidade energética gerada pela radiação laser.²⁴ Um ano depois, Johnson e Nassau²⁵ desenvolveram o laser de neodímio impulsionando o desenvolvimento de uma grande variedade de lasers que compreendem uma diversificada extensão de comprimentos de onda, desde a região do ultravioleta (UV) até a região do infravermelho (IR).

A palavra laser é o acrônimo do inglês para *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (amplificação da luz por emissão estimulada da radiação). Desta forma, o gerador de laser é um dispositivo que amplifica a radiação e produz um feixe de alta densidade de energia com características distintas, como coerência temporal e espacial, monocromaticidade e alta colimação. Este fenômeno é possível em virtude da forma como a radiação é gerada.²⁴

Os três processos fundamentais decorrentes da interação da radiação eletromagnética com um átomo (ou matéria) são a absorção, a emissão espontânea e a emissão estimulada da radiação. Na absorção da radiação, a matéria interage com um fóton e os elétrons dos átomos passam de um nível de menor energia para outro de maior energia. Na emissão espontânea, a matéria emite espontaneamente um fóton e os elétrons decaem de um nível de maior energia para um de menor energia. A outra forma de interação é a emissão estimulada da radiação e, nesta, os fótons presentes no meio induzem o decaimento de um elétron que está no estado

excitado para um nível de menor energia, com a consequente liberação de um fóton.²⁵

Os três principais processos decorrentes da interação da matéria com a radiação estão ilustrados na Figura 1. Para que um fóton induza o decaimento de um elétron, ele precisa possuir energia igual à diferença de energia entre o estado excitado (EE) e o estado fundamental (EF) do átomo que se encontra no estado excitado. Isso faz com que os fótons emitidos tenham o mesmo comprimento de onda e direção de propagação. Quando esses fótons são confinados em uma cavidade e oscilam, produzem um feixe muito intenso de radiação coerente.²⁵

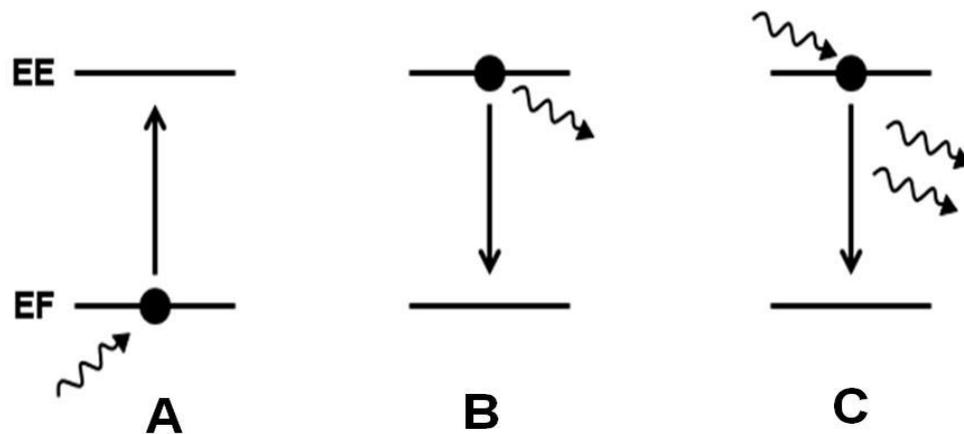


Figura 1. Ilustração dos processos associados à interação da radiação eletromagnética com a matéria. A) absorção da radiação, B) emissão espontânea da radiação e C) emissão estimulada da radiação. EF: estado fundamental; EE: estado excitado.

De forma simplificada, pode-se dizer que o laser é uma luz fluorescente não direcional com um oscilador óptico que consiste de um meio sólido, líquido ou gasoso que está cercado por uma cavidade ressonante configurada por dois espelhos paralelos, um semitransparente e outro totalmente refletor. Dessa maneira, a radiação que é emitida pelo material oscila dentro da cavidade. Quando a luz não é coerente no tempo e no espaço, a mesma colide nos espelhos e se dispersa, porém quando a luz é direcional, a densidade de energia aumenta e com isso a radiação passa através do espelho semitransparente gerando o feixe laser. Um esquema do dispositivo de geração de radiação laser está mostrado na Figura 2.

Quando ocorre a amplificação suficiente da radiação, o modo de emissão muda de emissão difusa e não direcional para um feixe intenso e direcionado de acordo com o eixo definido entre os dois espelhos. Dessa maneira, para que essa

radiação seja gerada e dê origem ao laser é necessário que exista um grande número de átomos no estado excitado.^{24,26}

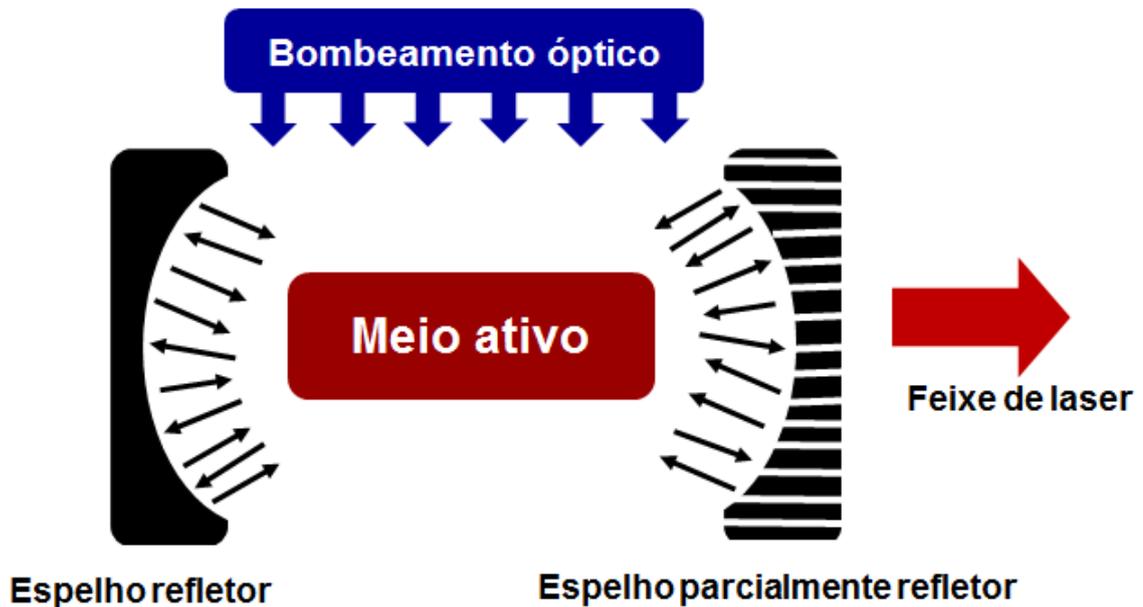


Figura 2. Esquema básico de um dispositivo laser.

O laser pode ser aplicado de duas maneiras, de acordo com a forma de bombeamento utilizado: modo pulsado e modo contínuo. Em relação ao comportamento temporal, a operação pode ser com emissão contínua, emissão pulsada e emissão variável (*Q-switched*). No primeiro modo, o meio ativo é excitado de forma constante, emitindo radiação constantemente. No modo de operação pulsado, o funcionamento é em forma de bombeamento e o pulso têm duração que varia de 1 μ s a 10 ms. Nesse modo, algumas das principais desvantagens são as elevadas formações de crateras na superfície da amostra e emissão de material na forma de partículas.^{24,26}

No modo *Q-switched*, o bombeamento é aplicado de modo intenso, de forma a obter um pulso com pico de potência elevado (alguns mJ) e curta duração, na faixa de femtosegundo (fs) a nanosegundo (ns), resultando assim em elevadas temperaturas quando o feixe interage com a matéria. O modo de operação *Q-switched* proporciona uma maior quantidade de material vaporizado, embora espécies atômicas possam coalescer para formar partículas e agregados.^{24,26}

A partir dos fundamentos prévios mencionados, alguns aspectos mais detalhados devem ser observados em relação aos lasers, tais como a influência do comprimento de onda e da duração do pulso.

2.2 Influência do comprimento de onda em LA

Com o desenvolvimento de novas fontes de lasers com diferentes comprimentos de onda (Tabela 1), houve uma melhora do processo de ablação. Na LA-ICP-MS, o uso de laser com comprimentos de onda mais elevados (regiões do infravermelho e do visível) foram substituídos para os dispositivos com emissão na faixa do ultravioleta (266, 213 e 193 nm), cujas características minimizam os efeitos térmicos.²⁷

Tabela 1. Diferentes lasers utilizados na LA-ICP-MS. Adaptado da referência 16.

Ano	Laser	λ (nm)	Tempo do pulso
1985	Rubi	694	Ns
1992	Nd:YAG	1064	Ns
1993	Nd:YAG	266	Ns
1995	ArF	193	Ns
1996	KrF	248	ns
1997	Nd:YAG	532	ns
1997	XeCl	308	ns
1998	Nd:YAG	213	ns
2002	Ti:safira	800	fs
2003	F ₂	157	ns
2003	Nd:YAG	193	ns
2003	Ti:safira	260	fs

A partir das descobertas dos harmônicos do comprimento de onda fundamental de 1064 nm (Nd:YAG), foi observado que comprimentos de onda menores são mais adequados para a técnica de LA-ICP-MS, com destaque para o segundo (532 nm) e o quarto harmônico (266 nm).

Quando comprimentos de onda menores são utilizados, como 266 e 213 nm, para a ablação de amostras transparentes, é observada a evaporação incompleta das partículas. Isso é mais pronunciado para pulsos de ns do que fs sendo que nos lasers com comprimento de onda abaixo de 200 nm a formação de partículas diminui significativamente, durante a ablação.²⁸

Para a quantificação de elementos em materiais transparentes utilizando laser com fonte de excitação no estado sólido do tipo ArF-excimer possibilita condições

adequadas de formação de aerossol em termos de tamanho de partícula e composição. Isso ocorre porque, além do comprimento de onda influenciar na formação do aerossol, o tempo do pulso do laser utilizado pode induzir ao fracionamento elementar, como é observado quando do uso do pulso laser em ns. A utilização do laser com pulsos de ns na ablação de metais e materiais semicondutores pode resultar na formação de zonas de calor no local da ablação, gerando condições suficientes para evaporar os elementos mais refratários. Entretanto, a energia do pulso é parcialmente absorvida pelo plasma gerado na área irradiada, reduzindo a interação da radiação com a amostra, podendo ainda alterar a composição elementar das partículas do aerossol formado (durante a expansão da nuvem de partículas e átomos). Com a utilização de pulsos com duração de fs, as características de ablação mudam, ocorrendo menor fracionamento elementar e formação de crateras menores, que contribuem para uma amostragem mais representativa, com partículas da ordem de 10 nm a 100 nm de diâmetro, dependendo do material submetido à radiação laser.²⁸

Em estudos feitos CRM de vidro para *National Institute of Standards and Technology* (NIST), 610, 612 e 614 foi observado que com o laser de 193 nm houve a produção de vapores e partículas inferiores a 150 nm, com vapor estequiométrico e fracionamento elementar inferior ao observado para as fontes de laser de 213 e 266 nm.²⁹

Apesar de algumas limitações associadas ao laser de estado sólido de Nd:YAG, com pulso de ns, esse é um dos sistemas mais utilizados em LA-ICP-MS, por apresentar custo de produção relativamente baixo, ser de fácil operação, compacto e estável energeticamente. Esse tipo de laser tem como comprimento de onda fundamental 1064 nm, o qual pode ser dividido, através de modulação, em comprimentos de onda de 532 nm, 355 nm, 266 nm ou 213 nm, desde que haja uma elevada potência disponível no feixe inicial. Dentre todas essas possibilidades, o quarto harmônico (266 nm) é o mais empregado para análises em geral, por possuir uma grande capacidade de absorção pela maioria dos materiais.³⁰

2.3 Influência da duração do pulso de radiação na interação com materiais sólidos

A interação do laser com as amostras é dependente de algumas variáveis como o tipo de amostra, a atmosfera em que a amostra se encontra, o comprimento de onda do laser, a duração do pulso, a energia, a forma temporal e espacial do feixe de laser, a capacidade calorífica, o calor gerado durante a ablação e a condutividade térmica da amostra.³¹

O feixe de radiação incidido sobre o material sólido é parcialmente refletido, dependendo da superfície do mesmo, mas a reflexão diminui conforme a temperatura da superfície aumenta. Com o aquecimento gerado na superfície do material sólido, ocorre a formação de um plasma, fusão e evaporação do material (vapor e partículas), que serão conduzidas até o sistema de detecção por um gás carregador.¹³

Quando o feixe do laser interage com a superfície da amostra, alguns efeitos podem ocorrer com o início do aquecimento, evaporação e degradação do material, tais como: (i) a formação de um plasma sobre a superfície do material sólido quando a densidade energia ultrapassa um valor em torno de 10^8 W cm^{-2} , (ii) ejeção do material da superfície pela alta pressão gerada pela expansão dos gases na superfície onde a radiação interage, (iii) expansão do gás presente na amostra e (iv) vaporização e degradação do material.³²

Se comparados os tempos de duração dos pulsos de laser de ns e fs, podem ser observados diferentes mecanismos de interação com o material sólido, como fenômenos pontuais de ionização, aquecimento da amostra, área que é fundida, distribuição e tamanho das partículas e estequiometria do vapor gerado. Essas diferenças entre os comprimentos de onda estão ilustradas nas Figuras 3 e 4.

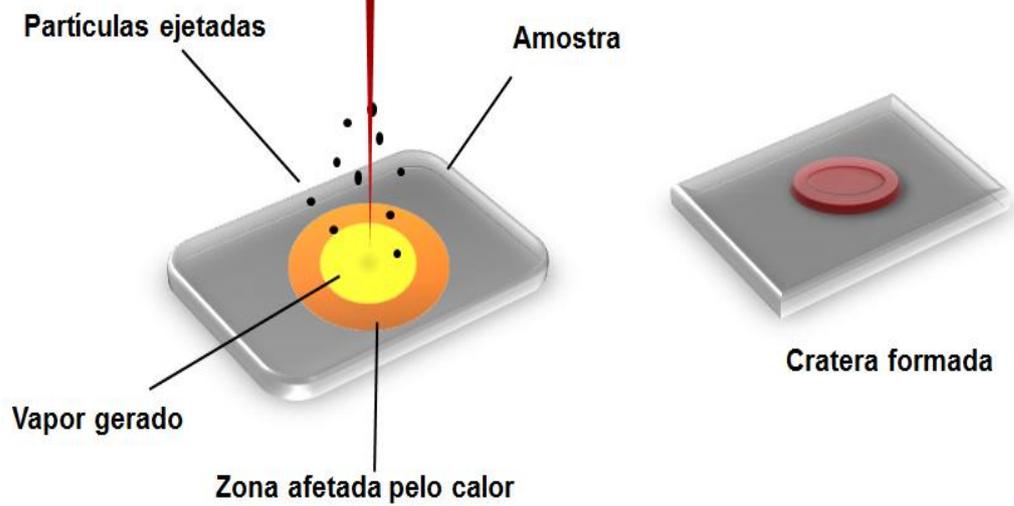
FEMTOSEGUNDOS

Figura 3. Esquema da interação do laser fs com material sólido e fenômenos pontuais durante a ablação.

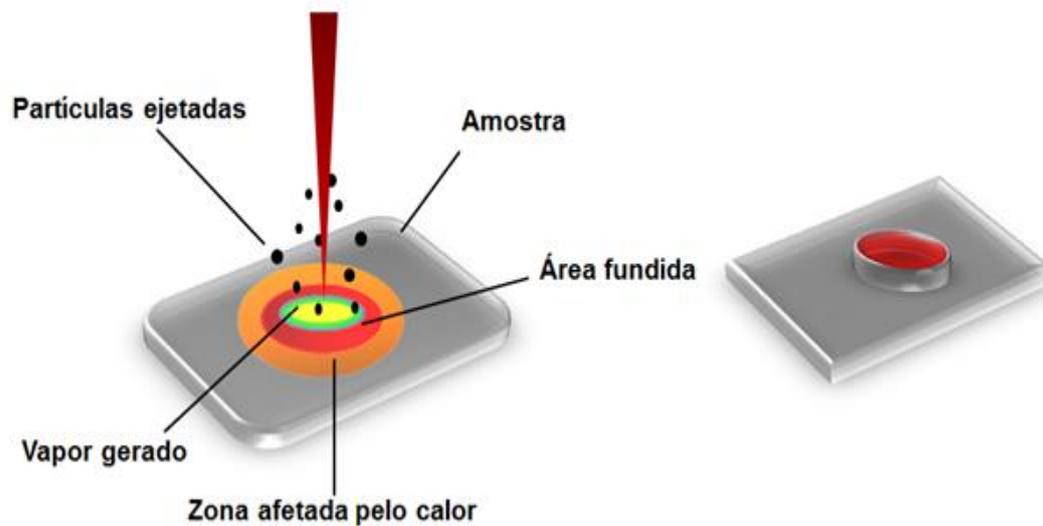
NANOSEGUNDOS

Figura 4. Esquema da interação do laser ns com material sólido e fenômenos pontuais durante a ablação.

Na Figura 3 e Figura 4 podem ser observados os efeitos térmicos que ocorrem durante a interação do laser com pulsos de fs e ns. Na aplicação de pulsos de fs ocorre menor absorção da radiação pelo material, ou seja, uma menor área é afetada pela radiação laser. Com isso, a difusão térmica é menor e a cratera gerada após a ablação possui pouco material depositado nas bordas. Utilizando pulsos laser de fs pode ser obtido uma maior eficiência de ablação, devido a maior irradiância. Porém, quando pulsos de ns são utilizados ocorre maior difusão térmica resultando em maior aquecimento do material, e por consequência maior quantidade de material depositado nas bordas das crateras geradas. Quando aplicados laser de ns pode ocorrer à formação de um plasma sobre a amostra, o que influencia diretamente na redução da efetividade de ablação.

No entanto, os lasers mais utilizados são os lasers de Nd:YAG e de Ti:Safira que operam em regimes temporais de 6 ns e de 100 fs, respectivamente. Quando comparados, o pulso de 100 fs possui comprimento de 30 μm enquanto o de 6 ns possui 1,8 m. Assim, os pulsos de laser de Nd:YAG são 60.000 vezes maiores que os de Ti:Safira. A irradiância do laser é a responsável pelo processo de ablação, pois a taxa de transferência de energia afeta o rompimento das ligações e promove a transição de átomos e ou partículas do estado sólido para vapor. O laser com duração de pulso de fs proporciona menor penetração na amostra, desta forma a difusão térmica também é menor e a redeposição do material ao redor das crateras formadas também é minimizada.³³

Chicbvak *et al.*³⁴ utilizaram uma chapa de aço para comparar a interação da radiação laser com diferentes tempos de pulso. No orifício que foi gerado após o pulso de laser de fs não foi observada a presença de material fundido ao redor da cratera, pois a condução térmica foi desprezível. Isso possibilita a análise de materiais metálicos com baixa fluência do laser. Porém, os pulsos de laser de ps e ns dissipam mais energia sobre o material, desta maneira ocorre a maior condutividade térmica causando a formação de crateras com material fundido na borda e, conseqüentemente, a ocorrência de fracionamento elementar. Isso também foi observado quando LA foi empregado para a análise de CRM de vidros NIST 610 e 612.²⁸

De maneira geral, os estudos com LA-ICP-MS têm demonstrado que o uso de pulsos fs pode oferecer melhores condições de análise.³³ No entanto, Ohata *et al.*²⁷ observaram que a ablação utilizando pulsos de fs não apresentou

melhorias significativas na exatidão das determinações em amostras de vidro. Além disso, cabe destacar que podem ser obtidos resultados apropriados utilizando pulsos em regime temporal de ns, principalmente quando se utiliza padrões e amostra com matriz semelhante.³³

2.4 Ablação com laser acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

Comumente, as aplicações desenvolvidas para a análise por ICP-MS são feitas para amostras na forma líquida. Porém, normalmente é necessário o preparo de amostra, o que pode acarretar em contaminação, perdas de analitos, necessidade de uso de ácidos concentrados e de temperaturas e pressões elevadas para a decomposição das amostras.¹¹

A ablação com laser acoplado ao instrumento de ICP-MS, desenvolvida por Gray em 1985,¹⁰ teve o intuito de contornar as desvantagens advindas da necessidade do preparo de amostra. A técnica de ablação teve por objetivo reunir características da análise direta de sólidos a um equipamento de elevada sensibilidade, como o ICP-MS.¹¹ Desse modo, o acoplamento possibilitaria a determinação quantitativa e qualitativa muitos elementos com baixos limites de detecção.¹³

Na configuração convencional, o equipamento de ICP-MS possui um nebulizador e uma câmara de nebulização para a formação de um aerossol a partir da amostra líquida introduzida. Porém, quando o laser é acoplado ao ICP, esse sistema é substituído. Desse modo, para a análise por LA-ICP-MS, a amostra é colocada numa câmara de ablação, que é purgada com gás inerte (Ar ou He) e o feixe de radiação laser é incidido sobre a amostra. A partir da interação da radiação laser com o material, ocorrem vários processos que incluem degradação, erosão térmica, formação de vapor, partículas e aglomerados, que serão carregadas com o auxílio do gás até o ICP, onde serão atomizadas e ionizadas no plasma (Figura 5).

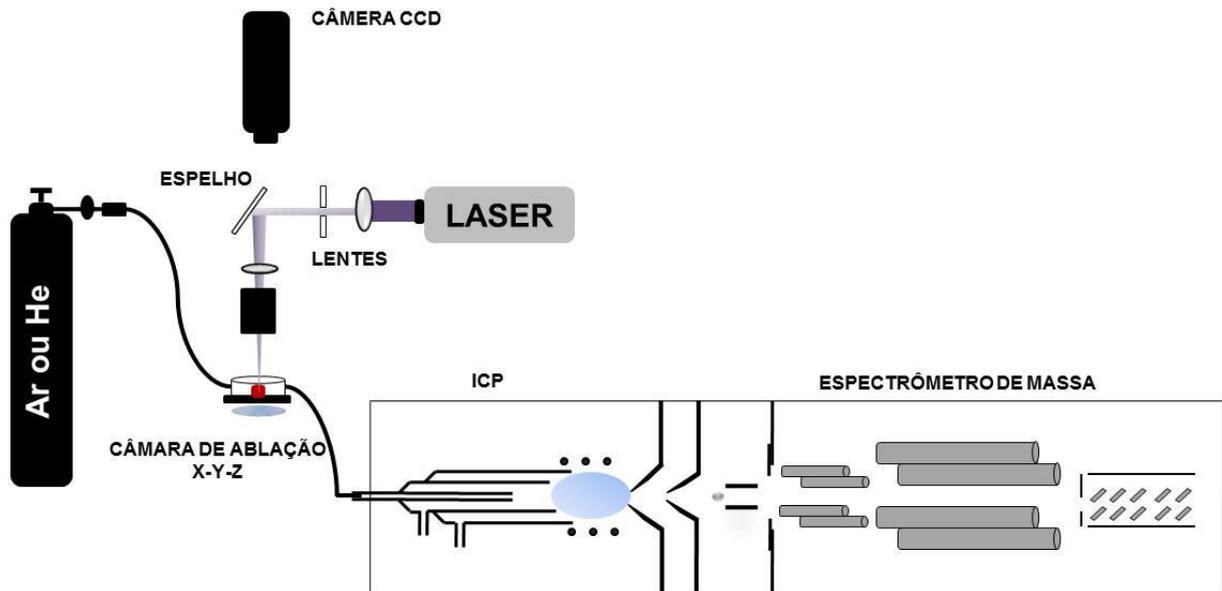


Figura 5. Configuração do acoplamento de um sistema de LA-ICP-MS.

A técnica de LA-ICP-MS pode ser empregada para amostras com diferentes características, visando análises qualitativas, quantitativas, bem como o mapeamento da distribuição de elementos na amostra.^{20,35}

No entanto, para as análises utilizando LA-ICP-MS, é necessária tanto a otimização do espectrômetro de massa, quanto do sistema de ablação, de modo a obter a melhor relação sinal/ruído. O ajuste da vazão do gás carregador, tempo de leitura em cada m/z , número de varreduras em cada leitura, leituras por replicatas e número de replicatas irão auxiliar na rápida aquisição de sinal do ICP-MS para o aerossol gerado na ablação.

No plasma estão distribuídas várias espécies iônicas, incluindo íons de carga dupla (M^{++}), íons de carga simples (M^+), íons óxidos (MO^+), íons hidróxidos (MOH^+) e outros íons poliatômicos. Muitos elementos podem formar essas espécies no plasma. Por exemplo, já nos primeiros experimentos com a técnica de ICP-MS, diferentes espécies formadas por Ba, foram observado por Horlick *et al.*,⁶⁹ ou seja, a formação depende, principalmente, da vazão do gás de nebulização, da potência da RF e da região de amostragem dos íons no plasma.

A formação de íons óxidos podem causar interferências espectrais sobre outros isótopos. Correções matemáticas devido a isóbaras são frequentemente utilizadas em ICP-MS, isto é, quando há sobreposição espectral de um isótopo de ocorrência natural sobre outro isótopo do elemento a ser determinado. No entanto,

quando se trata da presença de espécies poliatômicas correções são mais difíceis de serem implementadas.⁷⁰

Estes interferentes podem ser oriundos da dissociação incompleta dos elementos ou recombinações de elementos no plasma, sendo que as espécies mais comuns são os óxidos, monóxidos e hidróxidos. Para se fazer a correção destes interferentes é feito um estudo entre MO^+/M^+ , que deve permanecer constante e em menor nível possível. Além dos componentes da amostra, a formação de íons óxidos depende da vazão do gás de nebulização ou carregador, potência da radiofrequência e região de amostragem do plasma.

Embora a maior parte dos íons produzidos no plasma são monovalentes, como o plasma possui regiões com diferentes energias, os elementos que estão na região mais energética podem ser ionizados pela segunda vez, formando íons de carga dupla. Os elementos que irão formar íons de carga dupla mais facilmente, serão aqueles cuja energia de ionização para o segundo elétron é menor do que a primeira energia de ionização do Ar. Estes são basicamente os alcalinos terrosos, alguns metais de transição e alguns elementos do grupo terras raras.⁷⁰

2.4.1 Calibração em LA-ICP-MS

Desde o início das aplicações de LA-ICP-MS a principal dificuldade está relacionada com a calibração, pois o preparo de padrões é um processo difícil e demorado. Desta forma, alternativas de calibração, principalmente relacionado ao ajuste de matriz, vêm sendo buscadas.

Nas análises por LA, alguns fenômenos podem ocorrer devido à diferença entre o material utilizado para calibração e a amostra a ser analisada. Isso pode levar a erros na análise, devido à diferença da interação da radiação laser entre padrões e amostras, fracionamento elementar, diferença no transporte do aerossol, bem como no processo de ionização dos elementos no plasma. Com isso, para assegurar a confiabilidade da análise quantitativa é necessário que as amostras e padrões se comportem da mesma maneira durante a ablação.

A calibração externa utilizando padrões que correspondam à matriz da amostra baseia-se no uso de CRMs ou padrões preparados em laboratório e comumente levam a resultados com boa exatidão. Dessa maneira, os efeitos que

ocorrem durante o transporte do vapor até o ICP são minimizados. Por outro lado, quando os padrões e as amostras diferem quanto a sua composição, a análise por LA é suscetível a variações nos vapores gerados, assim como alterações na eficiência de transporte até o ICP. Ao longo do tempo a técnica de LA-ICP-MS tem sido melhorada, principalmente no processo de ablação, sendo possível a quantificação de elementos majoritários e a nível traço em uma mesma análise.³⁶

Para que os efeitos durante a ablação, transporte e ionização dos elementos, seja minimizada é realizada a normalização em relação a um padrão interno, pois esse procedimento possibilita a compensação destes efeitos e variações na sensibilidade do equipamento.³⁷⁻³⁹

Uma das formas de realizar a calibração e normalização é através do emprego de uma solução de referência com auxílio de nebulizador ultrassônico acoplado na câmara de ablação.⁴⁰ ou entre a câmara de ablação e a tocha, juntamente com o padrão interno. Esse procedimento auxilia na correção de efeitos de transporte e ionização, mas não na ablação.⁴¹ Outra forma de normalização é o uso de uma camada do padrão interno disperso sobre a superfície da amostra, que pode contornar os efeitos de ablação, transporte e ionização.⁴²

Em relação à normalização utilizada para mapeamento em amostras biológicas, faz-se uso da adição de padrão em concentrações crescentes e uma quantidade constante de padrão interno.⁴³ Outra forma de correção é o uso de um elemento que esteja distribuído homogêaneamente na amostra, tal como o cálcio, que foi utilizado como elemento de referência na análise de amostra de carbonato de cálcio.⁴⁴ O carbono é outro elemento que tem sido frequentemente utilizado como PI, na análise de amostras biológicas,²⁰ botânicas,^{45,46} e poliméricas,²² por ser um dos constituintes majoritários nesses tipos de matrizes. Porém, a sua utilização como PI deve ser avaliada, pois dependendo das condições de ablação o carbono pode ser transportado na forma de vapor ou de partículas ultrafinas, alterando até mesmo a sua ionização no plasma.⁴⁷

Para contornar a diferença de matriz, Resano *et al.*⁴⁹ utilizaram materiais certificado de polietileno de baixa densidade (ERM EC 680 K e ERM EC 681 K) e polietileno nas cores amarela, laranja, vermelha e vinho (VDA 01-04) para a obtenção de curva de calibração para Cd por LA-ICP-MS. Com esta estratégia de calibração, obtiveram concordância de 75 a 103% entre os valores certificados e os valores encontrados, utilizando ¹³C como PI. Entretanto, observaram um aumento no

RSD das determinações para algumas amostras. Considerando o uso dos isótopos ^{12}C e ^{13}C como PI em diversos materiais.^{36,45,46} Cabe destacar que dependendo da composição dos constituintes da matriz, após a ablação o carbono pode ser convertido em espécies gasosas ou particuladas influenciando diretamente no transporte do vapor e os processos que ocorrem no plasma.⁵⁰

Materiais de referência certificados a base de silicato, são utilizados com maior frequência para a calibração em LA-ICP-MS nas análises de amostras geológicas,⁵¹ mas também podem ser empregados para outros tipos de amostras, como polímeros. Para a análise de resíduos poliméricos foi utilizado CRM de vidro (NIST 610) para a obtenção da curva de calibração e a utilização de ^{23}Na como PI. Um material de referência de polímero (ERM 681K) também foi utilizado para a calibração, empregando ^{66}Zn como PI. Os resultados obtidos por LA-ICP-MS foram concordantes com os valores obtidos por fluorescência de raios X, técnica usada como referência. Entretanto, os valores diferiram consideravelmente quando aplicados na curva de calibração com vidro NIST 610.⁴⁹

2.5 Fenômenos que ocorrem em polímeros durante a ablação com laser

A ablação com laser envolve mecanismos térmicos, fototérmicos, fotoquímicos ou a combinação destes, dependendo do comprimento de onda da radiação. Para ocorrer o processo térmico, os elétrons absorvem diretamente a radiação laser, ocorrendo a transferência dessa energia para a amostra, causando aquecimento e consequente fusão e vaporização do material no local em que a radiação é incidida.⁵²

No processo fotoquímico a ablação com laser em materiais poliméricos tem sido estudada para avaliar os mecanismos que ocorrem durante a ablação, devido aos grupos fotoquimicamente ativos presentes na estrutura do polímero. Geralmente, para o estudo do mecanismo fotoquímico grupamentos ativos são incorporados à estrutura do polímero. A adição desses grupamentos tem por objetivo aumentar a interação da radiação laser com a amostra, pois os grupos cromóforos absorvem mais energia em um determinado comprimento de onda. O mecanismo fotoquímico seria mais desejável, pois a decomposição fotoquímica

resulta em maior resolução devido aos poucos danos térmicos que acontecem ao redor da cratera formada durante a ablação.⁵²

O processo fototérmico envolve a absorção de fótons seguido da dissipação de calor na matriz polimérica. Este processo induz a um rápido aumento da temperatura no material, que leva à decomposição térmica, quando a energia da radiação é dissipada. Como a energia aplicada é alta, quebrando as ligações químicas do polímero, resulta em um fenômeno conhecido como fotofragmentação. Durante a ablação, crateras são formadas, e com esse efeito ocorre a deposição de material ao redor das mesmas, podendo influenciar na formação de outros efeitos que podem prejudicar a análise, sendo um desses efeitos é o fracionamento elementar.⁵³

2.6 Análises de polímeros por ablação com laser

A utilização da ablação com laser tem aumentado consideravelmente, principalmente por permitir a análise direta de materiais sólidos, empregando diferentes fontes de radiação e comprimentos de onda. Desta forma, a etapa de preparo de amostra, muitas vezes considerada como fonte de contaminação ou perda de analitos, não é necessária. Desta maneira, foram selecionados na literatura alguns trabalhos relacionados com a análise qualitativa e quantitativa de polímeros por ablação com laser acoplado a técnica de ICP-MS e ICP OES, com as respectivas condições do sistema de ablação, analitos estudados e a utilização de padrão interno, os quais estão sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2. Análises qualitativas e quantitativas e formas de calibração para a determinação de contaminantes em polímeros.

Amostra	Analitos	Técnica	Parâmetros do laser	Forma de calibração	Padrão interno	Referência
Embalagens de polietileno (PE), ABS (acrilonitrila butadieno estireno)	Al, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Ti	LA-ICP-MS ArF Excimer 193 nm	Energia (1,5 mJ), frequência de pulso (20 Hz), diâmetro do feixe laser (120 µm)	ERC-EC 680K, ERM-EC 681K e VDA 001 - VDA 004	Al e Ba	49
Cloreto de polivinil (PVC) e PE	Ca, Sn e Ti	LA-ICP OES Nd:YAG 1064 nm e 266 nm	Energia de 2 - 20 mJ (1064 nm) e 35-350 mJ (266 nm), frequência de pulso (5 Hz)	Análise qualitativa	¹³ C	55
Amostra de polímeros (ABS)	B e Pb	LA-ICP-MS Nd:YAG 213 nm	Energia, frequência de pulso (20 Hz), diâmetro do feixe laser (200 µm)	Análise qualitativa	Não foi utilizado	56
BCR CRM 680	As, Ba, Br, Cu e Pb	LA-ICP-TOFMS Nd:YAG 266 nm	Energia (0,25 mJ), frequência de pulso (10 Hz), diâmetro do feixe laser (200 µm)	Análise qualitativa (estudo da homogeneidade do CRM)	¹³ C e ⁶⁵ Cu	57
NIST 610 e BCR-2G	Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Ag, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl, Pb e Th	LA-ICP-MS ArF Excimer 193 nm	Energia (130 mJ equivalente a 17 J cm ⁻²), frequência de pulso (10 Hz), diâmetro do feixe laser (200 µm)	Solução de referência (calibração líquida)	Ca	58

PVC e PE	C, Sb, Sn, Mg, Ba, Tl, Cd, Cs, Pb, Al, Na, K, Ti, Si, Ca e Fe	LA-ICP OES Nd:YAG 266 nm	Energia (5 mJ), frequência de pulso (10 Hz), diâmetro do feixe	Análise qualitativa	Não foi utilizado	50
PVC	Al, Ca, Mg, Na, Sb, Sn e Ti	LA-ICP OES Nd:YAG 266 nm LA-ICP OES XeCl 308 nm	Energia (2-20 mJ), frequência de pulso (5 Hz), Energia (120 mJ), frequência de pulso (10 Hz)	Resina de PVC	Não foi utilizado	59
Filme de poliéster revestido com silicone	Al, Ba, Cr, Fe, Mo, Pb, Pt, Sr, Ti, Zn e Zr	LA-ICP-MS Nd:YAG 266 nm	Energia (2,4 mJ), frequência de pulso (10 Hz), diâmetro do feixe laser (20 µm)	Película revestida com silicone, com diferentes concentrações de Pt e NIST 612	Não foi utilizado	60
Polietileno e CRM de polietileno	Al, Cd, Pb, Hg e Na	LA-ICP-MS Microprobe LA 266 nm	Energia (2 mJ), frequência de pulso (5 Hz e 10 Hz), diâmetro do feixe laser (100 µm)	Polycarbonato com concentração conhecida de todos os analitos e PE	¹³ C	22
Fluoreto de vinilideno (PVDF), PVC e PE	Pb e Ti	LA-ICP OES Nd:YAG 1064 nm, 355 nm e 266 nm	Energia 35 - 350 mJ (1064 nm), 2-50 mJ (355 nm) e 2-20 mJ (266 nm) frequência de pulso (5 Hz)	PVC com concentrações conhecidas dos analitos	Al, C e Ca	54

Materiais poliméricos	Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Ba e Pb	LA-ICP-MS ArF Excimer 193 nm	Energia 10 J cm ⁻² , frequência de pulso (5 Hz), diâmetro do feixe laser (95 µm)	CRM NIST 610 e ERM EC681K	Na e Zn	23
PP, PE, poliestireno (PS), náilon e PVC	Al, Li, P, Ti, Mn, Co, Fe, Cu, Ge, Mo, Zn, Zr, Cd, Sn, Sb, Ba e Pb	LA-ICP-MS 1064 nm	Energia 20 mJ	NIST 612	¹³ C	61
BCR 397 (cabelo), EC680K e EC681K (PE), carbonato de cálcio, acetado de celulose	Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg,, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti e Zn	LA-ICP-MS Excimer 193 nm	Energia 24 J cm ⁻² , Frequência de pulso 10 Hz, velocidade de varredura 10 µm ⁻¹ , diâmetro do laser 60 µm	Análise qualitativa	Não foi utilizado	47
Ácido ciamínico, diamante, grafite, PVC, PTFE e madeira	C, Cl, S, N e O					

Uma revisão geral dos métodos empregados para a análise de polímeros mostra a necessidade de calibração para análise quantitativa. No trabalho de Stehrer *et al.*²³ para a análise de resíduos poliméricos foi utilizado CRM de vidro (NIST 610) para realizar a calibração e para minimizar efeitos oriundos da ablação e transporte o ²³Na foi utilizado como PI. Além da calibração com NIST 610, foi realizada a calibração com material de referência de polímero (ERM 681K), neste caso para a normalização dos sinais foi utilizado ⁶⁶Zn como PI. Desta forma, os resultados obtidos por LA-ICP-MS foram concordantes com os valores obtidos por fluorescência de raios X, técnica usada como referência. Apenas quando a calibração foi realizada com ERM 681K. Entretanto, os valores diferiram

consideravelmente quando aplicados na curva de calibração com vidro NIST 610. Visando contornar a diferença de matriz, Resano *et al.*⁴⁹ utilizaram materiais certificado de polietileno de baixa densidade (ERM EC 680 K e ERM EC 681 K) e polietileno (VDA 01-04) para a obtenção de curva de calibração para Cd por LA-ICP-MS. Com esta estratégia de calibração, obtiveram concordância de 75 a 103% entre os valores certificados e os valores encontrados, utilizando ¹³C como PI. Os materiais de referência não estão muito disponíveis e para isso o desenvolvimento de padrões é de grande importância, no trabalho de Hemmerlin e Mermet⁵⁴ foi realizado o desenvolvimento de padrões com a adição de quantidades crescentes de Ca, Sn e Ti em resinas poliméricas, para a posterior determinação desses analitos em amostras de PVC e PE.

Como pode-se observar na Tabela 2, o PI que foi mais empregado foi o ¹³C, por ser o elemento majoritário nas amostras poliméricas, pois esse é empregado para compensar efeitos na análise.^{22, 54,57,61}

Diante do exposto, observa-se que é importante o desenvolvimento de novos métodos de calibração na técnica de LA-ICP-MS, e que esta seja fácil de ser utilizada, além de levar a resultados precisos e exatos.

3.1 Instrumentação

Para a ablação das amostras e referências de calibração foi utilizado um equipamento provido de uma fonte de laser de estado sólido, composto por um meio ativo de Nd:YAG, ativado por uma lâmpada de arco de xenônio mantida a 605 V, 72 W e pulso com frequência máxima de 20 Hz, operando no comprimento de onda de 266 nm (modelo LSX-266, Cetac Technologies, USA), conforme mostrado na Figura 6. O sistema de geração do laser é refrigerado por um circulador de água, que mantém a temperatura em cerca de $35 \pm 3^\circ\text{C}$. O tempo de duração do pulso do laser é inferior a 6 ns e a energia nominal do feixe é de 7 mJ. O sistema possui uma câmera CCD com resolução de até 2 μm , que permite a visualização da superfície da amostra no visor do computador, através de uma janela de quartzo de 2 mm de espessura situada na parte superior da câmara de ablação, com dimensões de 50 mm de diâmetro e 50 mm de altura.

O controle do programa do sistema de ablação é realizado pelo software DigiLaz G2 (versão 4.1.2.1940) e a câmara pode ser movida nas 3 dimensões. A comunicação dos equipamentos LA e ICP-MS é feita através da porta I/O (Input/Output), através de uma conexão do tipo P2 de 3,5 mm.

O sistema laser ablation foi acoplado diretamente ao tubo injetor da tocha do espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (Figura 7), (modelo Elan DRC II, Perkin Elmer Sciex, Canadá), através de um tubo de *Tygon*[®] recoberto internamente com politetrafluoretileno (PTFE). No modo convencional de operação, o instrumento de ICP-MS é equipado com nebulizador concêntrico (Meinhard Associates, USA), câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Inc., Austrália) e tocha de quartzo com tubo injetor de quartzo (2 mm d.i.). O equipamento de ICP-MS possui separador de massas do tipo quadrupolo, o qual foi operado no modo padrão, sem utilização da cela dinâmica de reação. O plasma foi gerado a partir de argônio 99,996% (White Martins-Praxair, Brasil). Na Tabela 3 estão mostrados os parâmetros e as condições operacionais do sistema LA-ICP-MS.



Figura 6. Sistema de ablação com laser utilizado no trabalho.

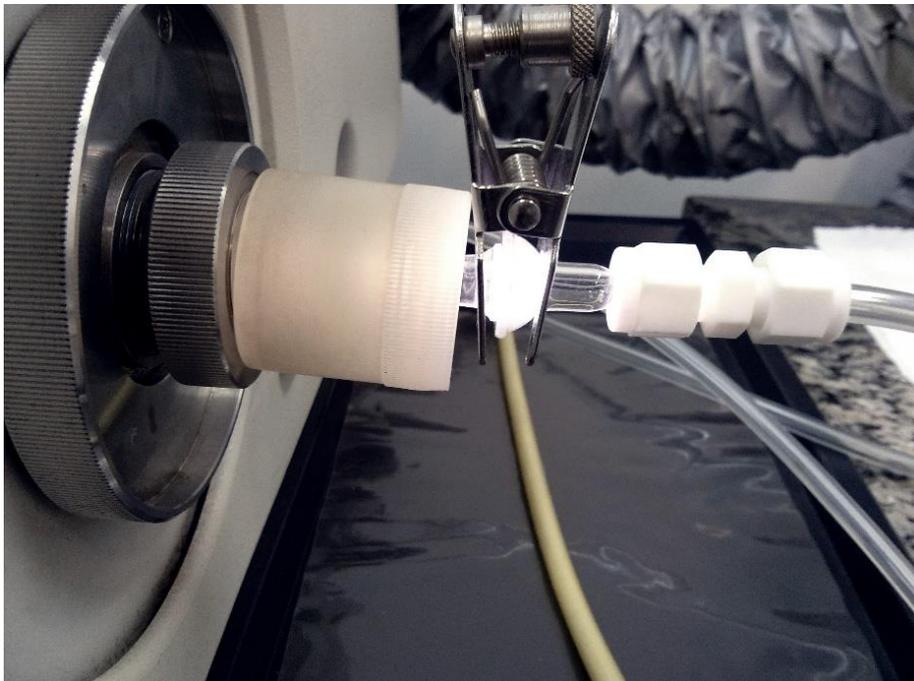


Figura 7. Detalhe das conexões do tubo de *Tygon*® com tubo injetor da tocha.

Tabela 3. Condições operacionais para a análise de polímeros por LA-ICP-MS.

ICP- MS	Condição
Potência da radiofrequência, W	1300
Vazão do gás principal, L min ⁻¹	15
Vazão do gás auxiliar, L min ⁻¹	1,2
Vazão do gás de nebulização/arraste, L min ⁻¹	1,05 a 1,45
Cone de amostragem e <i>skimmer</i>	Pt
<i>Dwell time</i> , ms	30
Varreduras (<i>sweeps</i>)	3
Varreduras por replicata (<i>reading</i>)	3
Replicatas	1
Processamento do sinal	<i>Counts per second (cps)</i>
Modo de medida	<i>Peak hopping</i>
Isótopos monitorados, <i>m/z</i>	⁷⁵ As, ¹³⁸ Ba, ¹³ C, ¹¹¹ Cd, ¹¹² Cd, ¹⁴⁰ Ce, ⁵² Cr, ⁵³ Cr, ⁵⁹ Co, ⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu, ¹¹⁵ In, ⁵⁵ Mn, ⁵⁸ Ni, ⁶⁰ Ni, ²⁰⁸ Pb, ¹¹⁸ Sn, ¹²⁰ Sn, ⁸⁷ Sr, ⁸⁸ Sr, ⁶⁴ Zn, ⁶⁶ Zn
LA	
Diâmetro do feixe, µm	10, 25, 50, 100, 150, 200
Velocidade de varredura, µm s ⁻¹	25, 50, 100, 150, 200
Frequência do pulso de laser, Hz	5, 10, 20
Energia*, %	15, 20, 25, 30, 35, 40
Fluência (J cm ⁻²)	13,4; 17,8; 22,3; 26,7; 31,2; 35,7

*A energia de 100% corresponde a 7 mJ.

3.1.1 Procedimentos

Para a comparação dos resultados obtidos por LA-ICP-MS, as amostras foram decompostas através de combustão iniciada por micro-ondas (MIC), empregando um forno de micro-ondas modelo *Multiwave 3000*[®] (*Microwave Sample Preparation System*, Anton Paar, Graz, Áustria) equipado com oito frascos de quartzo com capacidade para 80 mL e temperatura e pressão máximas de trabalho de 280°C e 80 bar, respectivamente.

As condições de decomposição foram adaptadas de Pereira *et al.*⁶² empregando 6 mL de uma mistura de HNO₃ e HCl com concentração final de 4 mol L⁻¹ como solução absorvedora. Para a combustão, foram utilizadas 250 mg de

amostra ($n = 3$), cuja pesagem das amostras foi realizada em uma balança analítica (modelo AY220, Shimadzu, Filipinas), com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g. Para a pesagem dos discos de náilon (material para a calibração) foi utilizada uma micro balança (modelo M2P, Sartorius, Alemanha), com resolução de 0,001 mg e carga máxima de 2 g. Para a compactação das amostras moídas foi utilizada uma prensa hidráulica da Specac (modelo Hydraulic Press 15 ton, Inglaterra), aplicando 7 ton durante 2 min.

Para verificação da exatidão do método de MIC, foram usadas amostras de materiais de referência (ERM) de polietileno de baixa densidade (EC680K) e polietileno de baixa densidade (EC681K), os quais foram decompostos nas mesmas condições reacionais acima descritas.

As decomposições por MIC foram feitas com o seguinte programa de irradiação do forno de micro-ondas: *i*) 1400 W durante 5 min e *ii*) 0 W durante 20 min (etapa de arrefecimento). Posteriormente, as soluções foram transferidas para frascos volumétricos e avolumados a 25 mL com água de alta pureza. As determinações dos elementos foram feitas diretamente nessas soluções ou diluídas com água, quando necessário.

As determinações dos elementos nas soluções decompostas por MIC foram feitas por ICP-MS com nebulização pneumática. As condições operacionais para a análise das soluções estão mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições operacionais para análise das soluções por ICP-MS.

Parâmetros	ICP-MS
Potência do gerador de RF (W)	1300
Vazão do gás principal, L min ⁻¹	15
Vazão do gás auxiliar, L min ⁻¹	1,2
Vazão do gás de nebulização, L min ⁻¹	1,05
Câmara de nebulização	ciclônica
Nebulizador	concêntrico
Cones (amostragem e <i>skimmer</i>)	Pt
Lente iônica	<i>Auto lens on</i>
<i>Dwell time</i> (ms)	50
Varreduras (<i>sweeps</i>)	
Varreduras por replicata (<i>readings per replicate</i>)	3
Replicatas	3
Isótopos monitorados (m/z)	¹³⁸ Ba, ¹¹¹ Cd, ¹¹² Cd, ¹⁴⁰ Ce, ⁵² Cr, ⁵³ Cr, ⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu, ¹¹⁵ In, ⁵⁵ Mn, ⁵⁸ Ni, ⁶⁰ Ni, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ¹¹⁸ Sn, ¹²⁰ Sn, ⁸⁸ Sr, ⁶⁴ Zn, ⁶⁶ Zn, ,

Para as determinações de As nas soluções obtidas após a decomposição por MIC, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (modelo AAS ZEE nit 60, Analytik Jena) equipado com um sistema de correção de fundo baseado no efeito Zeeman. O comprimento de onda utilizado foi de 193,7 nm e a lâmpada de catodo oco operando à 5 mA. Para a quantificação dos elementos foram utilizados 20 µL de amostra e 5 µL de solução a 1000 mg L⁻¹ de Pd como modificador químico. O programa de temperatura consistiu em 4 etapas, sendo etapa de secagem (130 °C, com rampa de 5 °C s⁻¹, durante 40 s e 2 L min⁻¹ de vazão de Ar), pirólise (1400 °C, rampa de aquecimento de 30 °C s⁻¹, durante 40 s e 2 L min⁻¹ de vazão de Ar), atomização (2400 °C, rampa de aquecimento de 3000 °C s⁻¹, durante 8 s, sem fluxo de Ar) e a etapa de limpeza a 2500 °C, com rampa de 3000 °C s⁻¹, durante de 5 s e 2 L min⁻¹ de vazão de Ar.

Para o ajuste das condições do equipamento de ICP-MS para as análises utilizando nebulização pneumática, foi utilizada uma solução contendo 1 µg L⁻¹ de Ce e In e 10 µg L⁻¹ de Ba. Desta maneira, a intensidade do sinal referente ao isótopo ¹¹⁵In⁺ e a razão das intensidades dos isótopos ¹⁵⁶CeO⁺/¹⁴⁰Ce⁺ e ¹³⁸Ba⁺⁺/¹³⁸Ba⁺ foram monitoradas para verificar a sensibilidade do equipamento, formação de íon óxido e íon carga dupla no plasma, respectivamente.

O desempenho do sistema LA-ICP-MS foi avaliado utilizando discos porosos de náilon (discos de 25 mm de diâmetro e 0,45 µm de diâmetro do poro), sobre os quais foi dispensada uma solução multielementar contendo 5 mg L⁻¹ de cada elemento. Após a adição da solução de referência, o material foi submetido à secagem sob temperatura de 80°C durante 30 s. As intensidades dos isótopos ¹³C, ⁵⁹Co, ¹¹⁵In e ²⁰⁸Pb foram monitoradas para avaliação da sensibilidade do equipamento, cobrindo assim ampla faixa de *m/z*. Para verificar a formação de íon óxido e íon carga dupla, foram monitoradas as razões entre os íons ¹⁵⁶CeO⁺/¹⁴⁰Ce⁺ e ¹³⁸Ba⁺⁺/¹³⁸Ba⁺, respectivamente.

Para a avaliação da homogeneidade das amostras e da distribuição da solução de referência sobre os discos de náilon foi utilizado o modo *line scan* do sistema de LA. Além disso, a espessura do disco de náilon impossibilitou o uso de outras formas de ablação, como por exemplo, a ablação em profundidade.

3.2 Reagentes e Soluções

A água utilizada foi previamente destilada, deionizada em uma coluna de troca iônica e purificada em um sistema Milli-Q[®] (Millipore, EUA), com resistividade de 18,2 MΩ cm⁻¹. Os ácidos concentrados HNO₃ (65%, Merck, Alemanha) e HCl (37%, Merck), utilizados como solução absorvedora no preparo das amostras e para o preparo das soluções, foram purificados por destilação abaixo do ponto de ebulição (modelo duoPUR[®] 2.01E, Subboiling Distillation System, Milestone, Itália). A solução de nitrato de amônio (NH₄NO₃) 6 mol L⁻¹ (Merck), utilizada como iniciador de combustão, foi preparada a partir do seu respectivo sal, dissolvido em água purificada.

Para a determinação de Ba, Cd, Cr, Pb, Sr e Zn por ICP-MS, a curva de calibração foi preparada a partir da diluição de uma solução estoque a 10 mg L⁻¹ (SCP33MS, PlasmaCAL, Canadá) em HNO₃ 5% (v/v). Para a obtenção das curvas de calibração de As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sr e Zn para a análise por LA-ICP-MS, foram utilizadas as soluções estoque de 10 mg L⁻¹ (SCP33MS) e 1000 mg L⁻¹ (Merck IV, Certipur[®], Estados Unidos), as quais foram preparadas em aquosa, com concentração final de HNO₃ 2,5% (v/v) e etanol 30% (v/v), na proporção 2:1 (v/v). Foi

necessário usar etanol para umedecer o disco de náilon, devido a hidrofobicidade do mesmo.

Toda a vidraria e materiais de uso comum de laboratório foram lavados e descontaminados com HNO_3 10% v/v durante 48 horas e posteriormente enxaguados com água purificada. Os discos de papel filtro utilizados na base do suporte para adição de solução de NH_4NO_3 , utilizada para iniciar a combustão na MIC, foram descontaminados por imersão em HNO_3 20% v/v durante 48 horas e, posteriormente, enxaguados com água e secos em capela de fluxo laminar (modelo CFLH 12, Veco do Brasil, Brasil).

3.3 Amostras e Materiais de Referência

Sete embalagens poliméricas que entram em contato com alimentos ou bebidas foram adquiridas em mercado local. As mesmas foram nomeadas como A, B, C, D, E, F e G, sendo que o material de fabricação da amostra A é polimetilmetacrilato (PMMA), B, C, D, E e F polipropileno (PP) e G polietileno (PE).

As amostras foram previamente lavadas com água purificada para a remoção de sujeiras aderidas na superfície, sendo posteriormente secas com ar comprimido e armazenadas em embalagens de polietileno. Cerca de 20 g de cada amostra foram cortadas em pedaços com aproximadamente 5 mm x 5 mm para posterior moagem em moinho criogênico (modelo 6750, Spex CertiPrep Inc., Estados Unidos), resfriado com argônio líquido, exceto as amostra E, F e G. Para tal procedimento porções de aproximadamente 2 g do material foram moídas com três ciclos de 2 min de moagem, com uma etapa de 5 min de pré-congelamento e uma etapa de 5 min de congelamento entre cada ciclo.

Após a moagem, as amostras A, B, C e D foram caracterizadas quanto à distribuição do tamanho de partícula, cuja determinação foi feita em analisador de partículas (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Inglaterra). Para a dispersão das partículas foram avaliados água, etanol e vaselina como dispersores. Para isso, cerca de 50 mg de amostra foi dispersa em 50 mL do dispersor e a mistura foi agitada manualmente por 15 s para que ocorresse a homogeneização.

Adicionalmente, os discos de náilon e as amostras moídas e não moídas foram caracterizadas quanto à composição elementar (C e N), as determinações

foram realizadas em analisador elementar (modelo Flash 2000, Thermo Fisher, Estados Unidos).

Para a confecção dos comprimidos das amostras foi utilizado uma prensa hidráulica com pressão de 7 ton por 2 min. Assim, um disco de 13 mm de diâmetro, 2 mm de espessura e 400 mg foram obtido para a análise por LA-ICP-MS. As amostras foram analisadas de três maneiras: *i)* (1) moídas e/ou cortadas, compactadas e aquecidas; *ii)* (2) moídas e compactadas; ou *iii)* (3) diretamente (pedaços da amostra foram cortadas de forma a acomodar na câmara de ablação). Para facilitar à compactação, as amostras foram submetidas a aquecimento, para isso foi utilizado um soprador de ar quente (Tool Mix- ST300K). Os comprimidos confeccionados podem ser observados na Figura 8.



Figura 8. Imagem das mostras A, B, C, D, E, F e G na forma de comprimidos.

Os materiais de referência utilizados ERM EC 680k e 681K foram submetidos apenas à compactação em prensa hidráulica (3 ton por 2min). Para auxiliar na formação dos comprimidos os materiais foram aquecidos com um soprador de ar quente.

Como suporte dos analitos para a calibração foram utilizados discos de náilon (0.45 μm de diâmetro de poro e 25 mm de diâmetro), pois possuem matriz semelhante a das amostras, sendo denominada de calibração com ajuste de matriz.

3.4 Tratamento dos dados

Para a avaliação estatística dos resultados obtidos por ICP-MS e LA-ICP-MS foi utilizado o software GraphPad InStat (GraphPad InStat Software Inc, versão 3,00, 1997), para os testes t-Student ou ANOVA (Tukey e Student Newman-Keuls, SNK), ambos ao nível de confiança de 95%

3.5 Otimizações dos parâmetros do sistema de LA-ICP-MS

3.5.1 Efeito do volume de solução de referência adicionado ao disco

Foram avaliados volumes de 10 a 100 μL de solução de referência à 5 mg L^{-1} . As soluções foram transferidas para os discos de náilon com o auxílio de uma micropipeta. Para essa avaliação, a solução era adicionada sobre os discos e, posteriormente os mesmos eram submetidos à secagem a 80 $^{\circ}\text{C}$ durante 30 s, como pode ser observado na Figura 9.

A ablação foi realizada no modo *scan line* e a intensidade do sinal de cada isótopo foi adquirida no modo de contagens por segundo (cps).



Figura 9. (A) Procedimento de adição da solução de referência sobre o disco de náilon e (B) secagem do disco de náilon com aquecimento por infravermelho.

3.5.2 Avaliação da vazão do gás carregador

A otimização da vazão do gás carregador foi feita de forma a obter máxima relação sinal/ ruído, mínima formação de íon óxido íon carga dupla. A vazão do gás carregador foi avaliada de 1,05 a 1,45 L min^{-1} . Para cada vazão investigada, as intensidades dos isótopos ^{13}C , ^{59}Co , ^{115}In e ^{208}Pb foram monitoradas a fim de obter a máxima sensibilidade, assim como a razão mínima entre as intensidades dos íons $^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$ e $^{138}\text{Ba}^{++} / ^{138}\text{Ba}^+$. Para esse procedimento, 40 μL da solução de

referência à 5 mgL^{-1} (SCP33MS) foram adicionados ao disco de náilon e submetido a secagem.

3.5.3 Avaliação dos parâmetros de ablação para análise de embalagens poliméricas por LA-ICP-MS

Para obter máxima relação sinal/ruído e rápida aquisição de sinal, foram avaliados o diâmetro do feixe de radiação do laser (10 a $200 \mu\text{m}$), velocidade de varredura (25 a $250 \mu\text{m s}^{-1}$), energia do laser (15 a 40%) e frequência de pulso (5 a 20 Hz). Foi utilizado um volume de $40 \mu\text{L}$ de solução de referência de 5 mgL^{-1} , depositado no disco de náilon. Após a secagem, o disco foi fixado em uma placa de vidro com o auxílio de fita dupla face, e submetido a ablação.

3.6 Calibração utilizando discos de náilon

Após a avaliação das condições da técnica de LA-ICP-MS, a calibração foi realizada utilizando discos de náilon como suporte para ajuste de matriz. As curvas de calibração foram preparadas a partir da adição de $40 \mu\text{L}$ da solução de referência ao disco de náilon e evaporação do solvente a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 s. O ponto correspondente ao branco da curva foi preparado com a adição de $40 \mu\text{L}$ de uma solução de HNO_3 2,5% e etanol 30% na proporção de 2:1 (v/v).

Para cada ponto da curva de calibração foram ablatadas três linhas ($n = 3$) de 6 mm de comprimento totalizando 100 s de aquisição de sinal, empregando ablação no modo *scan line*. Os dados foram processados considerando a intensidade líquida (descontando a intensidade do branco e da respectiva linha base) e a intensidade normalizada com ^{13}C . A normalização foi feita considerando as intensidades do isótopo de interesse e do ^{13}C , ponto a ponto. A média das três linhas de ablação foi utilizada para cada ponto da curva. Os padrões para calibração utilizando os discos de náilon foram preparados a partir de diluições de uma solução estoque multielementar de 1000 mg L^{-1} (Merck) na faixa de 1 até 150 mg L^{-1} , correspondendo a uma faixa de 1,12 a $170 \mu\text{g g}^{-1}$, e uma solução de 10 mg L^{-1} (SCP 33 MS), na faixa

de 0,25 até 8,0 mg L⁻¹, correspondendo a uma faixa de concentração no disco de náilon de 0,29 a 9 µg g⁻¹, respectivamente.

3.7 Análise de amostras de embalagens por LA-ICP-MS

Posterior ao estabelecimento das condições do sistema de LA-ICP-MS utilizando discos de náilon, assim como a precisão e a exatidão das determinações em função dos tratamentos utilizados para o preparo dos comprimidos, as amostras de embalagens poliméricas foram analisadas por LA-ICP-MS. As determinações foram realizadas com e sem normalização com ¹³C.

A exatidão das determinações foi avaliada com a análise de materiais de referência (ERM) de polietileno de baixa densidade (EC 680 K e EC 681 K), além de uma amostra polimérica analisada por Ativação Neutrônica (NAA) e comparação dos resultados obtidos por ICP-MS, após decomposição das amostras por MIC.

Na Figura 10 está mostrado o fluxograma dos parâmetros avaliados para o procedimento proposto para a análise de polímeros por LA-ICP-MS.

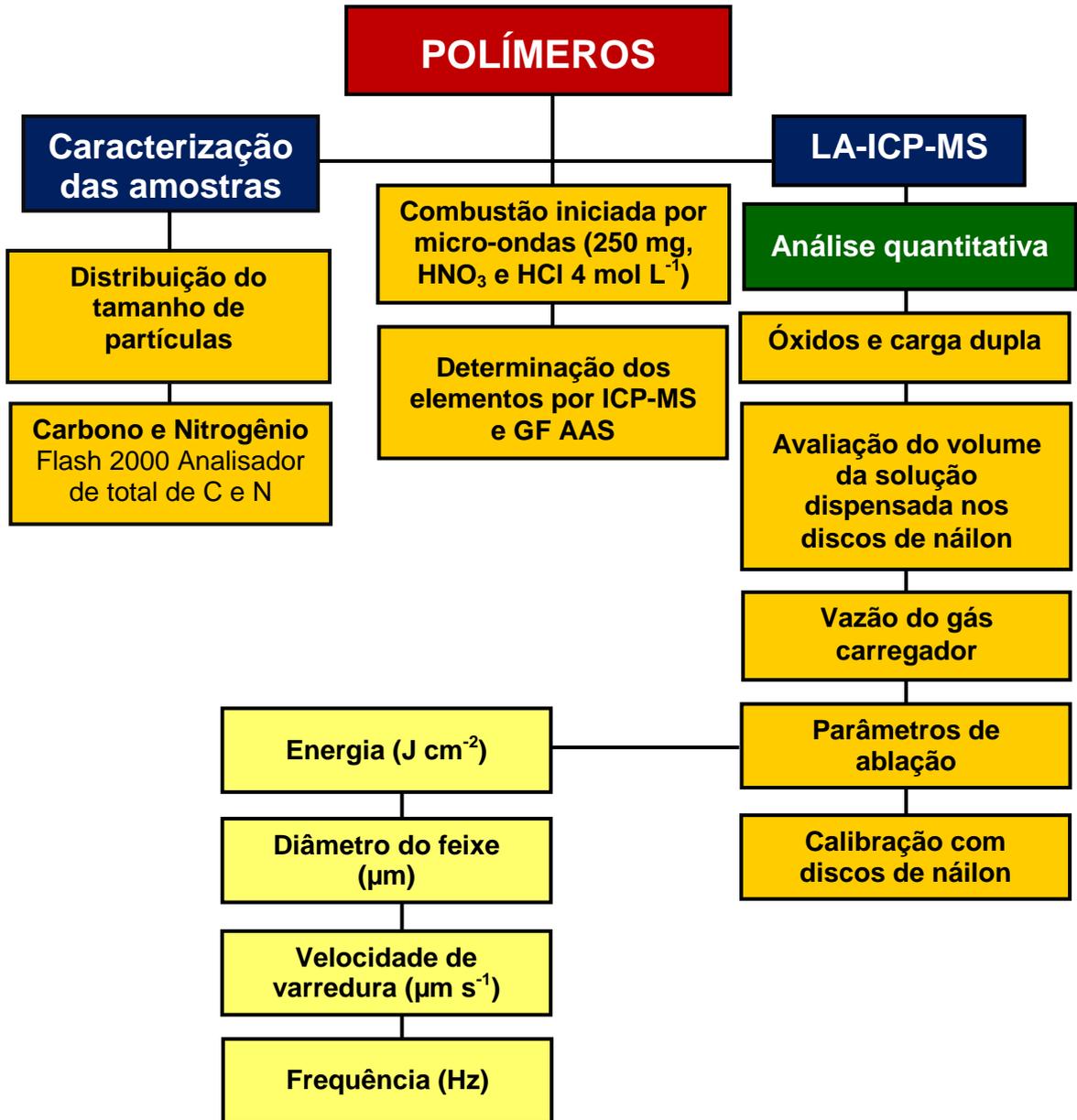


Figura 10. Fluxograma das condições avaliadas para a análise de polímeros por LA-ICP-MS.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Considerando que o objetivo do presente trabalho é determinar contaminantes inorgânicos em polímeros destinados a entrar em contato com alimentos ou bebidas, foi primeiramente realizada a determinação dos contaminantes utilizando ICP-MS e GF AAS após a decomposição das amostras por MIC. Estes resultados foram utilizados como referência para aqueles obtidos por LA-ICP-MS. Estudos detalhados dos parâmetros que podem influenciar nos resultados obtidos por LA-ICP-MS foram feitos em relação à intensidade do sinal dos analitos e a precisão avaliada através do desvio padrão relativo. Também, um estudo abrangente foi feito em relação às condições para a quantificação dos elementos, onde foram utilizados discos de náilon para suporte dos elementos.

4.1 Caracterização das amostras de polímeros

4.1.1 Preparo das amostras

As embalagens poliméricas utilizadas neste trabalho foram submetidas a uma etapa de moagem e homogeneização, antes de realizar a análise quantitativa por ICP-MS após decomposição das amostras por MIC. Para tal, cerca de 20 g de cada amostra foram cortadas e posteriormente as amostras A, B, C e D foram submetidas a etapa de moagem criogênica sob Ar líquido, sendo que as amostras E, F e G não foram moídas. As amostras moídas foram analisadas sem serem peneiradas, uma vez que formavam aglomerados, dificultando o processo. As amostras cortadas em pedaços e moídas foram armazenadas em frascos de polipropileno previamente descontaminado, sendo que as amostras moídas foram utilizadas para posterior caracterização quanto ao tamanho de partículas e ambas foram submetidas a determinação elementar de C e N.

4.1.2 Determinação da distribuição do tamanho de partícula

Após o procedimento de moagem criogênica foi feita a determinação do tamanho de partícula. Para tal, o material moído foi disperso em meio líquido apropriado, ou seja, que não dissolva o polímero e que possibilite a dispersão homogênea do mesmo em todo o meio. Foram testados água, etanol e vaselina como dispersores.

Foi observado visualmente que em etanol não ocorreu a dispersão homogênea do material, enquanto que em água houve a formação de aglomerados. Ou seja, ambos os solventes não possibilitaram formar uma suspensão estável para ser analisada. Por outro lado, verificou-se dispersão total do material na vaselina, sendo esta utilizada como dispersor para determinar o tamanho das partículas.

Para que ocorresse a dispersão do material na vaselina a mistura foi agitada sob velocidade de 1500 rpm, sendo reduzida para 500 rpm na etapa da medição do tamanho de partícula. Porém, quando apareciam bolhas de ar dispersas na vaselina o sistema de ultrassom era utilizado na potência de 50% para a remoção das bolhas e era desligado para a introdução das amostras na medição. Os perfis da distribuição volumétrica do tamanho de partícula nas amostras de polímeros, após moagem criogênica, estão mostrados na Figura 11.

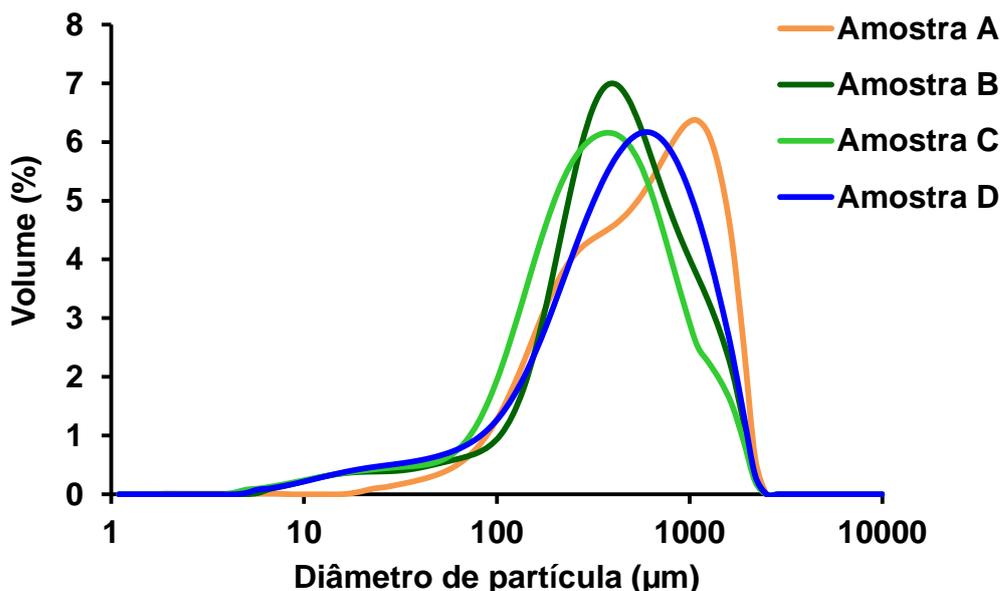


Figura 11. Distribuição do tamanho de partícula dos polímeros moídos ($n=3$).

O equipamento utilizado para a determinação do tamanho das partículas também foi utilizado para determinar o tamanho médio de 10, 50 e 90% do volume de partículas presentes no meio dispersor. Esses valores estão mostrados na Tabela 5, para cada uma das amostras analisadas.

Tabela 5. Diâmetro médio das partículas em diferentes proporções volumétricas obtidas após moagem criogênica (n=3).

Amostra	Tamanho de partícula, μm		
	10%	50%	90%
A	137 \pm 9	532 \pm 90	1353 \pm 110
B	87,7 \pm 9,3	315 \pm 53	925 \pm 197
C	90,6 \pm 8,2	433 \pm 53	1149 \pm 192
D	114 \pm 11,4	386 \pm 39	1081 \pm 96

De acordo com os perfis de distribuição das partículas determinados para cada amostra, é possível observar a semelhança na população de partículas. Sendo que, 90% das partículas das amostras apresentaram granulometria menor do que 1000 μm , ou seja, abrangendo as medidas de 10 e 50%, onde o valor do tamanho de partícula a ser considerado é o de 50% em torno de 550 μm , como pode ser observado na Figura 11. Entretanto, apenas 10% das partículas das amostras possuem tamanho de partícula menor do que 150 μm .

Na literatura é reportado o efeito do processo de cominuição de amostras de folhas de plantas e a distribuição do tamanho de partícula foram avaliados para a determinação de Ca, Mg, P, K, Fe, Mn, Zn e B por LIBS. Ainda que, a técnica não envolva o transporte de partículas até o plasma, as considerações do trabalho são relevantes, uma vez que é relatado sobre a interação da radiação laser com o material e o efeito do tamanho das partículas no resultado final.⁷⁹ De acordo com os autores, partículas com tamanho inferior que 100 μm possibilitam uma melhora nos valores de RSD. No trabalho de Carvalho *et al.*,⁸⁰ foi observado que partículas maiores do que 150 μm resultaram em um aumento na variação dos resultados, em virtude da heterogeneidade da amostra. Já no trabalho de Kuhn *et al.*,⁶³ a eficiência de atomização e ionização de diferentes partículas no ICP-MS foi avaliada após a ablação de um CRM de vidro. De acordo com os autores, partículas com até 150 μm

de tamanho são completamente ionizadas no plasma. Isso foi observado durante a análise de vidro dopado com Y_2O_3 , que por ser uma espécie refratária acaba passando quase intacta pelo plasma, desta maneira contribuindo para aumentar o ruído dos sinais e ocasionar deposição de material no cone de amostragem e *skimmer*.⁶⁴ Com o intuito de contornar esses problemas, foi desenvolvido um filtro para que apenas partículas ultrafinas possam chegar até o ICP.⁶⁵

Para contornar os possíveis aumento de RSD e variação dos resultados, devido ao tamanho elevado das partículas ($> 550 \mu m$), na análise por LA-ICP-MS as amostras foram analisadas em pedaços sem serem moídas e os valores obtidos foram comparados com os valores das amostras moídas.

4.1.3 Determinação da composição elementar das amostras de polímeros

Posterior à caracterização das amostras de polímeros quanto ao tamanho de partícula após a etapa de moagem criogênica, as amostras foram submetidas à determinação dos constituintes majoritários por analisador elementar de C e N. Os resultados obtidos com a análise elementar podem auxiliar na avaliação dos resultados adquiridos por LA-ICP-MS, pois o C foi utilizado como elemento de referência, durante as análises, e o trabalho de Frick *et al.*⁴⁷, têm demonstrado que amostras que apresentem em sua composição oxigênio poderão influenciar na formação de espécies com o carbono durante a ablação. Além disso, a presença de N, S e halogênios podem alterar as espécies formadas por C, contribuindo para uma maior formação de espécies em forma de partículas. Todolí e Mermet⁵⁰ observaram, durante a ablação com laser, que 80% do carbono gerado estava na forma de gás ou partículas ultrafinas.

Com o objetivo de caracterizar as amostras utilizadas e investigar possíveis efeitos dos constituintes majoritários na eficiência do C como elemento de referência, as amostras foram analisadas quanto à composição elementar para C e N. Os resultados obtidos para a análise elementar das amostras A, B, C, D, E, F e G para carbono são 91,1; 85,0; 84,0; 85,3; 82,8; 82,8; 84,4 e para ao disco de nylon foi de 62,1% C e 4,3% N, respectivamente.

4.2 Otimização das condições de ablação

O sinal que é obtido na ablação com laser pode ser contínuo (*line scan*) ou pulsado (*per shot*) dependendo da forma de como o pulso de laser é aplicado durante a ablação. Diversos fatores são influenciados pela forma de ablação, como tempo de aquisição do equipamento, quantidade de material vaporizado, limites de detecção, entre outros.⁶⁶

No caso da análise de polímeros por LA-ICP-MS, os trabalhos desenvolvidos empregam o modo de ablação contínuo, que geralmente tem por finalidade o estudo de heterogeneidade das amostras,^{22,23} e, principalmente, pelo uso do equipamento de ICP-MS sequenciais, para obter uma melhor precisão nas determinações. Já quando o modo de pulso⁶¹ é utilizado o objetivo é a análise semi-quantitativa. Entretanto esse modo pode aumentar o tempo das análises, outro modo que também é utilizado é a análise em profundidade (*depth profiling*).⁶⁷

Desta maneira, esse trabalho tem ênfase na análise quantitativa e a verificação da homogeneidade da superfície das amostras, foi utilizado modo de ablação contínua. Com o auxílio das ferramentas do programa do sistema de LA foi traçada uma linha de 6 mm sobre a amostra e o laser foi aplicado exatamente na região marcada.

O sinal foi adquirido no momento inicial em que o laser é ativado para ablação. Para permitir a obtenção do sinal referente à linha base do ICP-MS, antes da ablação, foi utilizado um tempo de atraso (*delay*) no laser de 10 s e no ICP-MS de 10 s. Dessa forma, durante 3 s o sinal adquirido pelo ICP-MS foi referente ao ruído do equipamento e ao gás de nebulização. Após adquirir o sinal referente ao disco de náilon, ou a amostra, o laser foi desligado e o sinal foi adquirido até voltar à linha base. Desta forma, o tempo total de aquisição do sinal foi estabelecido em 100 s (Figura 12), sendo que somente a faixa de 30 a 60 s foi utilizada para processamento. Também, devido a presença de ar na câmara de ablação, foi verificado que é necessário uma purga de no mínimo de 3 min. Esta purga foi realizada para minimizar efeitos ocasionados pela presença de ar atmosférico, principalmente para reduzir a intensidade do sinal e melhorar a estabilidade do carbono, que neste trabalho foi utilizado como PI.

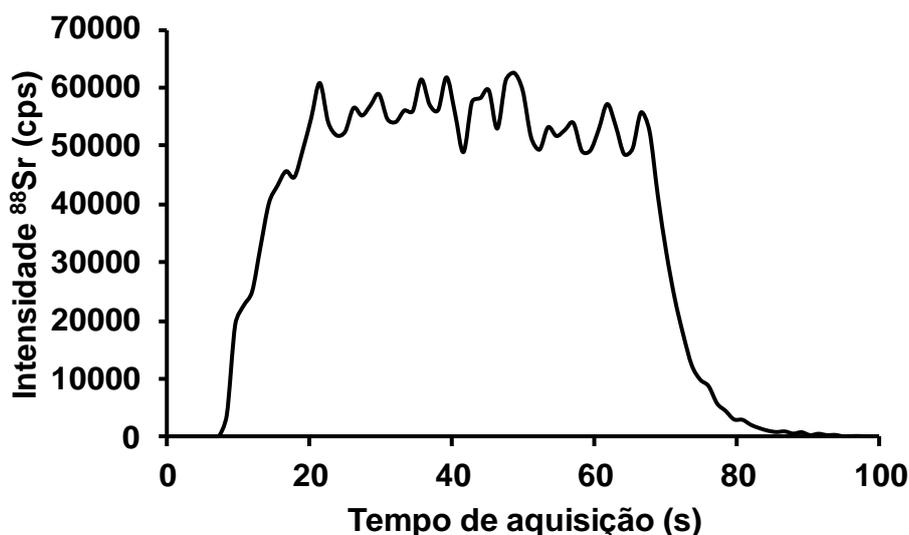


Figura 12. Perfil do sinal para ^{88}Sr obtido após a ablação do disco de náilon.

4.2.1 Avaliação do volume de solução de referência utilizada na calibração

A principal dificuldade na quantificação na técnica de LA é a calibração, pois, geralmente, ocorre a incompatibilidade de matriz entre os padrões e as amostras. Os CRMs são os materiais mais adequados para a calibração, porém esses nem sempre estão disponíveis. Outros materiais utilizados para a calibração podem ser desenvolvidos em laboratório, entretanto, isso é laborioso e demorado.

Portanto, este trabalho tem como proposta a utilização de discos de náilon enriquecidos com solução de referência como forma de calibração na técnica de LA-ICP-MS, pois possuem matriz semelhante à matriz e CRM analisados. Para tal, inicialmente foram avaliados o efeito da distribuição dos elementos com volumes de 10 a 100 μL de solução de referência transferidos para o disco de náilon, na concentração de 5 mg L^{-1} . Primeiramente, as soluções foram preparadas em HNO_3 5% (v/v), porém foi verificado que a solução não se dispersa ao longo do suporte. Da mesma forma Do *et al.*⁶⁸ relataram a dificuldade do uso de filtro de PTFE como suporte para solução de referência preparada em HNO_3 2% (v/v) e, para contornar isso, utilizaram somente 1 μL de solução sobre o filtro de PTFE (25 mm de diâmetro, 0,50 μm de tamanho de poro e 178 μm de espessura), para determinar Li, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb, Tl, e Pb em água. Portanto, devido às características hidrofóbicas do náilon utilizado como suporte neste trabalho, para

facilitar a dispersão da solução foi necessário o preparo da solução de referência em meio alcoólico. Foi verificado que ocorre uma boa dispersão utilizando solução a 2,5% de HNO₃ e 30% de etanol.

A solução de referência foi adicionada no centro do disco com uma micropipeta e, após a dispersão da solução, o disco de náilon foi aquecido à 80 °C por 30 s. O disco seco foi fixado em uma lâmina de vidro com fita dupla-face para posterior ablação.

Para verificar a homogeneidade da distribuição na superfície do suporte, uma linha de ablação foi traçada de uma extremidade a outra do disco. As condições utilizadas para a ablação foram adaptadas do trabalho de Nunes *et al.*⁴⁵ O laser foi utilizado com fluência de 17,9 J cm⁻², diâmetro do feixe de 100 µm, velocidade de varredura de 100 µm s⁻¹ e com frequência de pulso de 20 Hz.

Para avaliar a distribuição da solução de referência sobre os discos para cada volume de solução de referência adicionada, foram utilizados três discos, de forma a obter um valor médio de intensidade para cada volume. Para isso, os isótopos ¹³C, ⁵³Cr, ⁶⁶Zn, ⁸⁸Sr, ¹¹⁵In e ²⁰⁸Pb, foram monitorados. Estes isótopos foram escolhidos por abrangerem uma ampla faixa de *m/z*.

Foi verificado que volumes na faixa de 10 a 30 µL não umedecem totalmente o suporte (Figura 13), sendo que a solução fica distribuída apenas no centro do disco. Desta maneira, os elementos ficam somente em uma parte do disco (a partir do centro para as extremidades). Desta forma, não é possível estabelecer uma relação de concentração do elemento no disco de náilon. Ou seja, é necessário que a solução esteja distribuída homogeneamente no disco, pois o volume da solução de referência, a concentração e o peso do disco de náilon, são levados em consideração para os cálculos de concentração do elemento no disco.

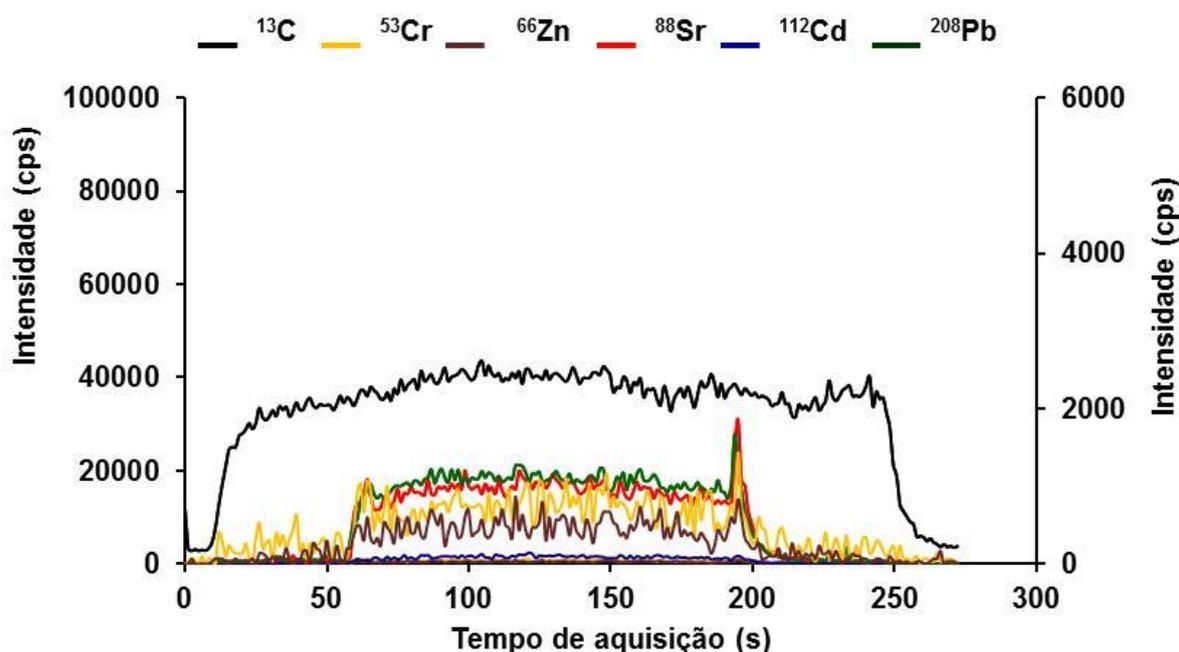


Figura 13. Perfil dos sinais obtidos a partir da adição de 10 μL de solução de referência à 5 mg L^{-1} de C, Sr, Pb (eixo da esquerda), Cd, Cr e Zn (eixo da direita) ao disco de náilon.

Quando volumes maiores que 30 μL foram adicionados ao disco de náilon há um aumento da intensidade do sinal para cada elemento. Isso pode ser observado quando comparadas as intensidades de sinais para ^{208}Pb na Figura 13 e 15, onde com a adição de 10 e 40 μL de uma solução à 5 mg L^{-1} corresponde a uma intensidade de sinal em torno de 4000 e 30000 cps, respectivamente. Portanto, a relação sinal/ruído aumenta com o aumento do volume de solução, bem há como melhora do LD. Entretanto, quando volumes maiores do que 40 μL foram utilizados não ocorreu à distribuição homogênea dos elementos no disco, pois a solução migrava para a borda. Por consequência, a concentração dos elementos na borda do disco de náilon é maior que no centro do disco, o que pode ser observado na Figura 14, onde a maior intensidade dos sinais no início (em torno de 50 s) e no final (em torno de 200 s) e menor na parte central (em torno de 130 s) é observado.

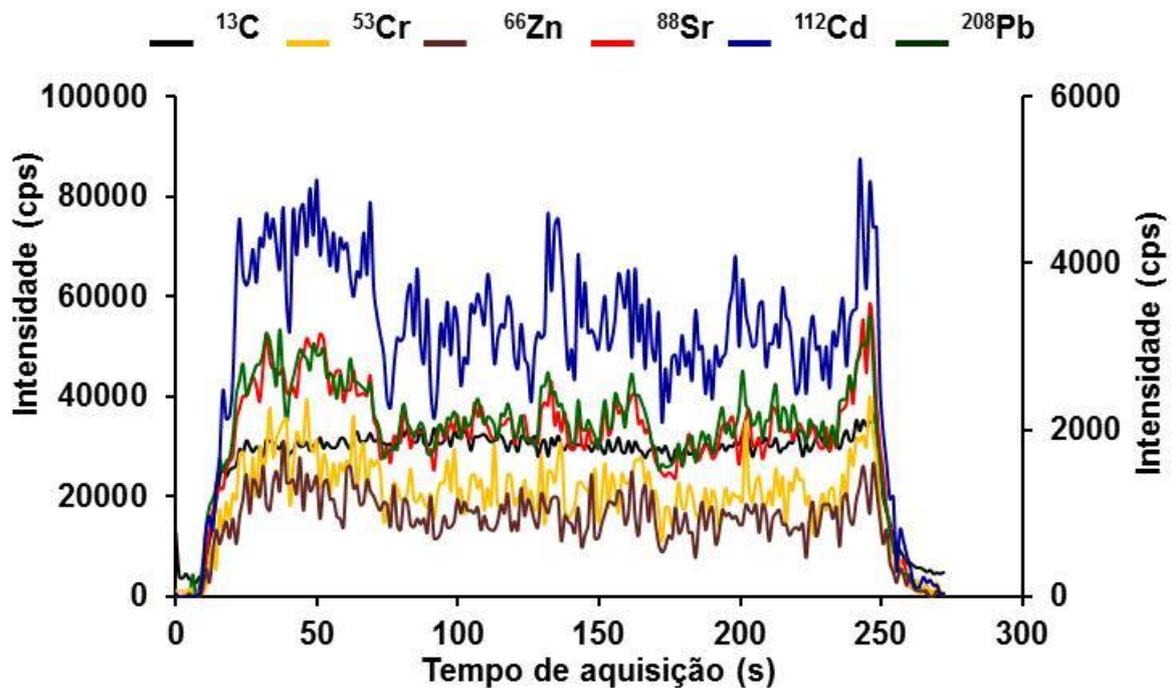


Figura 14. Perfil dos sinais obtidos a partir da adição de 100 μL de solução de referência à 5 mg L^{-1} de C, Sr, Pb (eixo da esquerda), Cd, Cr e Zn (eixo da direita) ao disco de náilon.

Sendo assim, a adição de 40 μL de solução foi escolhida para ser utilizado para os demais testes e para a obtenção das curvas de calibração. Quando esse volume foi dispensado sobre os discos, ocorreu o espalhamento completo da solução de referência, o que pode ser observado pela uniformidade das intensidades dos sinais em toda a extensão do disco de náilon (Figura 15). Além disso, ocorreu menor variação entre as replicatas, ou seja, ocorreu uma melhora na precisão da análise, sendo que os valores obtidos para os desvios padrão relativo variaram de 5% a 20%, para os elementos avaliados.

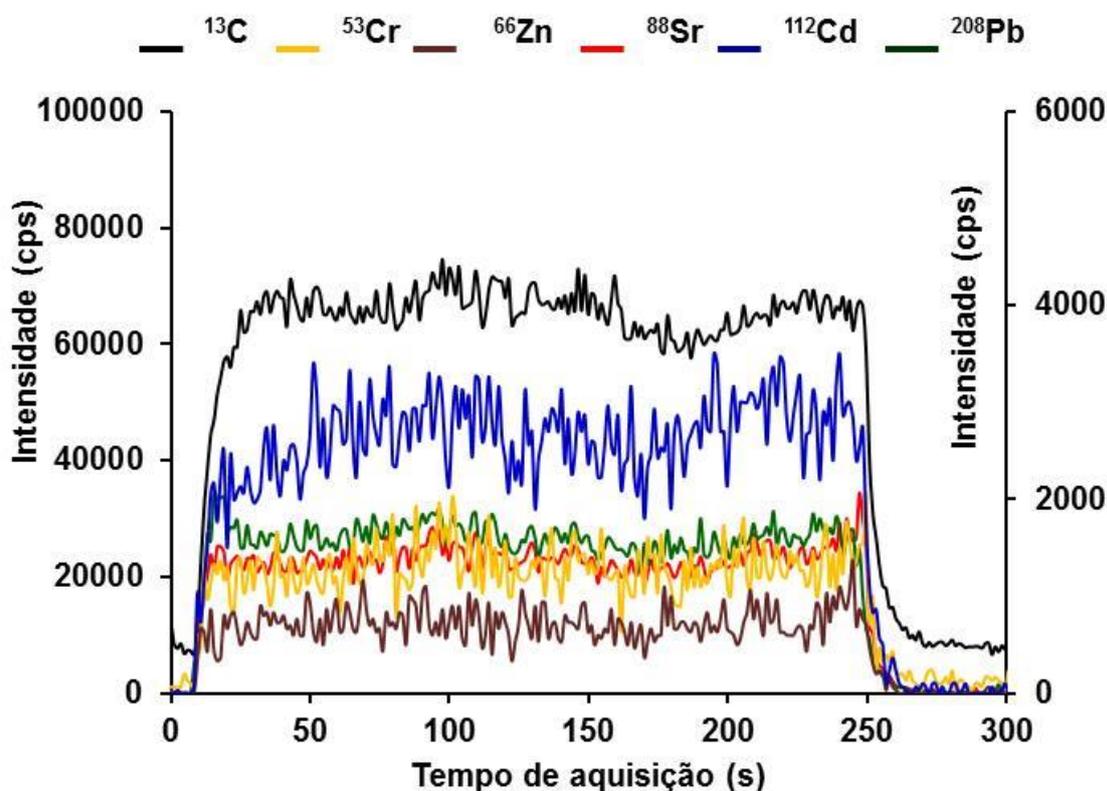


Figura 15. Perfil dos sinais obtidos a partir da adição de 40 μL de solução de referência à 5 mg L^{-1} de C, Sr, Pb (eixo da esquerda), Cd, Cr e Zn (eixo da direita) ao disco de náilon.

4.3 Avaliação da vazão do gás carregador

Diversos parâmetros do equipamento de ICP-MS foram avaliados no trabalho de Longerich *et al.*³⁹ para as análises por LA-ICP-MS e algumas recomendações foram estabelecidas, como o tempo de resposta do detector deve ser rápido quando se necessita da obtenção da distribuição elementar na amostra, a intensidade do ruído do equipamento deve ser monitorado ao longo da análise, para equipamento com tempo de estabilização do quadrupolo (*settling time*) de 0,1 a 10 ms, o tempo de leitura de cada m/z (*dwell time*) deve ser cerca de seis vezes maior que o tempo de estabilização do quadrupolo. Através destas informações o tempo de leitura de cada m/z foi fixado em 30 ms neste trabalho, sendo seis vezes maior do que o tempo de estabilização do quadrupolo do equipamento utilizado, que é de aproximadamente 5 ms. Como o vapor gerado na ablação representa uma concentração pontual dos analitos na amostra, foi selecionada uma condição de apenas uma varredura de m/z para cada leitura, assim como uma única replicata. O

tempo de aquisição do sinal do ICP-MS também foi ajustado a partir do número de replicatas (*reading per replicate*), sendo estabelecidos em 100 s para as análises por LA-ICP-MS.

Para a otimização da vazão do gás carregador, a potência da radiofrequência foi fixada em 1300 W e a vazão dos gases principal e auxiliar em 15 e 1,2 L min⁻¹, respectivamente. Os parâmetros de ablação foram fixados em 20% da energia do laser, com frequência de pulso de 20 Hz, diâmetro do feixe de 100 μm e velocidade de varredura de 100 μm s⁻¹.

O efeito da vazão do gás foi estabelecido de forma a se obter maior relação sinal/ruído, baixa taxa de formação de íons óxidos e de íons carga dupla. Para isso foram adicionados 40 μL da solução de referência multielementar à 5 mg L⁻¹ ao disco de náilon. O efeito da vazão do gás carregador foi avaliado na faixa de 1,05 a 1,45 L min⁻¹, com incrementos de 0,05 L min⁻¹ para cada condição. Os sinais foram adquiridos através da ablação ao longo do disco de náilon, sendo que três linhas foram abladadas para cada vazão e as intensidades do ¹³C, ⁵⁹Co, ¹¹⁵In e ²⁰⁸Pb foram monitoradas, assim como a razão entre ¹⁵⁶CeO⁺/¹⁴⁰Ce⁺ e ¹³⁸Ba⁺⁺/¹³⁸Ba⁺. Os resultados obtidos para a avaliação da formação de íons carga dupla e íons óxido no plasma estão representados na Figura 16.

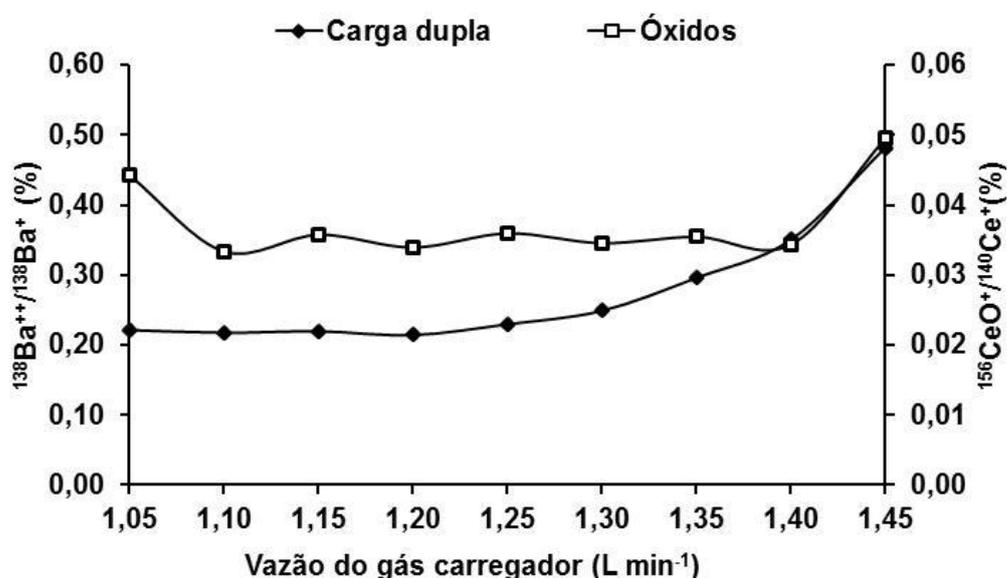


Figura 16. Avaliação da formação de íon carga dupla e íons óxido em LA-ICP-MS, a partir da ablação de um disco de náilon contendo 5 μg g⁻¹ de Ba e Ce.

A formação de íons óxidos no plasma durante a análise por LA-ICP-MS é significativamente menor, quando comparado às análises utilizando nebulização pneumática, devido a ausência de água. A taxa de formação dessa espécie é diretamente influenciada pelas condições de trabalho e elementos analisados, como, por exemplo, alcalinos terrosos e terras raras. Na nebulização convencional normalmente é estabelecido que a taxa de formação de íons óxido deve estar situado entre 0,2 a 3% para elementos que formam facilmente estas espécies, como é o caso do Ce e La.⁷⁰ Entretanto, quando o laser é utilizado para vaporizar a amostra e introduzi-la no plasma a quantidade de oxigênio é bem menor, sendo que o oxigênio disponível para formar óxidos será proveniente somente da atmosfera onde o plasma é formado, a taxa de formação de íons óxido normalmente é inferior a 0,5% na ablação com laser. Sendo esta, uma condição considerada adequada, pois essas espécies que poderiam ocasionar interferências espectrais são minimizadas nas análises por LA-ICP-MS.

No presente trabalho foi observado que a taxa de íons óxido se manteve próximo a 0,04% até a vazão de 1,40 L min⁻¹ do gás carregador. Porém, quando houve um acréscimo na vazão do gás carregador, a taxa de formação de óxidos aumentou para 0,05%, devido ao deslocamento da região analítica do plasma, ocasionando o resfriamento e conseqüentemente maior tendência de formação de íons óxidos no plasma.⁷⁰ Apesar do pequeno aumento na formação de íons óxidos na vazão de 1,45 L min⁻¹, essa não foi utilizada para os ensaios posteriores, pois foi observado que contribuiu para uma menor sensibilidade (possivelmente pelo deslocamento da região analítica do plasma), podendo resultar em limites de detecção não satisfatórios.

Com o aumento da vazão do gás carregador a formação de íons carga dupla no plasma se manteve constante em 0,2% até a vazão de 1,30 L min⁻¹, mas essa taxa passou a 0,5% a 1,45 L min⁻¹. Os íons de carga dupla, geralmente são formados a partir dos elementos alcalino terrosos ou elementos com baixa energia de ionização, que pode influenciar na determinação de alguns elementos passíveis de serem sobrepostos pelo íon de carga dupla formado.⁷⁰

Além de otimizar a vazão do gás carregador, afim de obter-se a menor taxa de formação de íons óxido e de íons carga dupla no plasma, deve-se manter uma condição para obter máxima sensibilidade (ou relação sinal/ruído). Para tal, as intensidades dos sinais e as intensidades dos sinais normalizadas em função da

intensidade do ^{13}C foram consideradas. Os resultados obtidos para os isótopos ^{59}Co , ^{115}In e ^{208}Pb estão mostrados nas Figuras 17, 18 e 19, respectivamente.

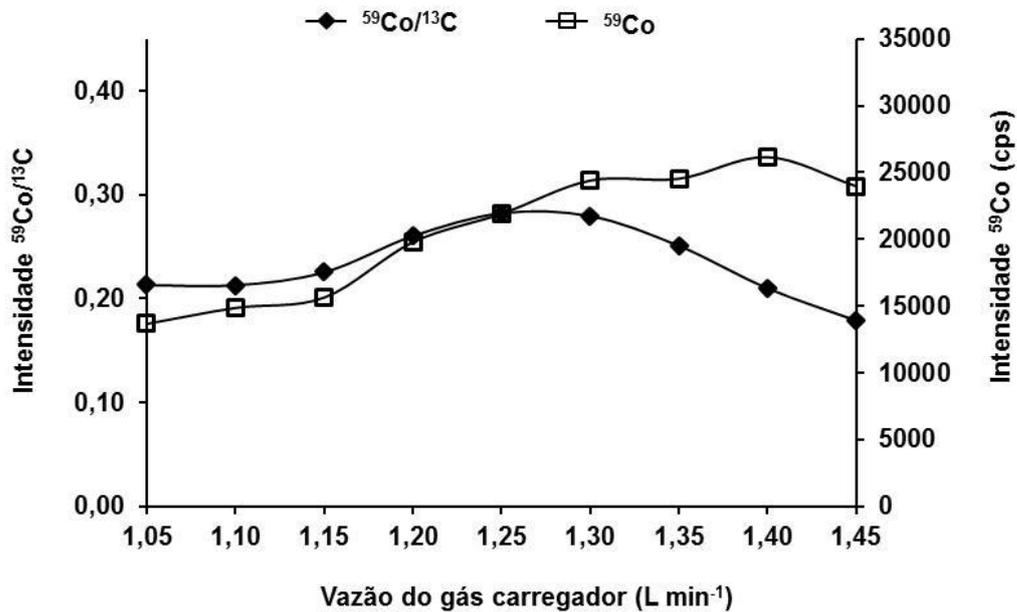


Figura 17. Intensidade de sinal do ^{59}Co e $^{59}\text{Co}/^{13}\text{C}$ em diferentes vazões de Ar como gás carregador, obtido a partir da ablação de um disco de náilon contendo $5 \mu\text{g g}^{-1}$ de Co.

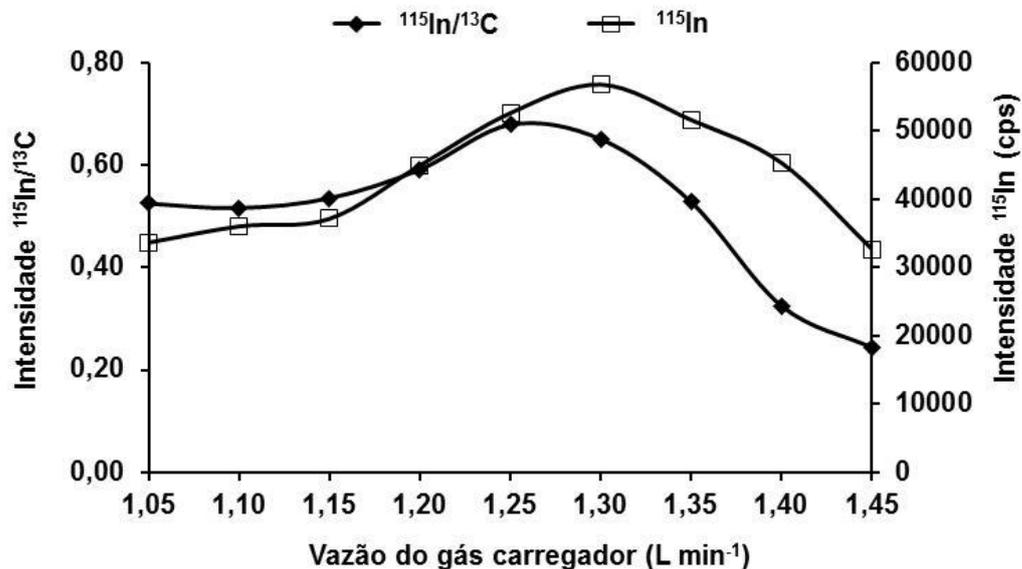


Figura 18. Intensidade de sinal do ^{115}In e $^{115}\text{In}/^{13}\text{C}$ em diferentes vazões de Ar como gás carregador, obtido a partir da ablação de um disco de náilon contendo $5 \mu\text{g g}^{-1}$ de In.

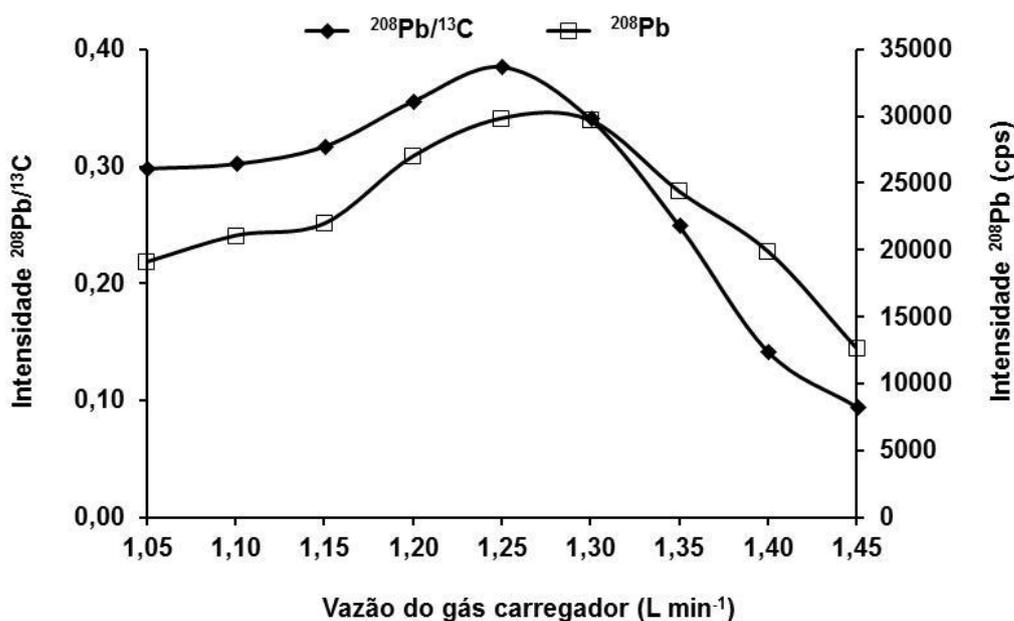


Figura 19. Intensidade de sinal do ^{208}Pb e $^{208}\text{Pb}/^{13}\text{C}$ em diferentes vazões de Ar como gás carregador, obtido a partir da ablação de um disco de náilon contendo $5 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb.

Como pode ser observado, o comportamento das intensidades dos sinais de ^{59}Co , ^{115}In e ^{208}Pb , com e sem normalização pela intensidade do ^{13}C , se mantiveram constantes nas vazões de $1,05$ à $1,25 \text{ L min}^{-1}$, porém para as intensidades de sinal normalizadas a partir da vazão de $1,30 \text{ L min}^{-1}$ ocorreu uma diminuição abrupta, o que está diretamente relacionado com o aumento da intensidade do sinal do ^{13}C . Pois, quando são utilizados sinais normalizados dos elementos, esses são afetados diretamente pelo comportamento do carbono. A intensidade normalizada decresce a partir de $1,30 \text{ L min}^{-1}$ para ambos os elementos, e esse fato pode estar associado a uma maior eficiência no transporte dos vapores gerados durante a ablação, o que resultou em um aumento exponencial na intensidade do ^{13}C a partir da vazão de $1,30 \text{ L min}^{-1}$, além de ocorrer o deslocamento da região analítica no plasma, enquanto as intensidades dos sinais dos analitos não aumentaram nas mesmas proporções, como pode ser observado na Figura 20.

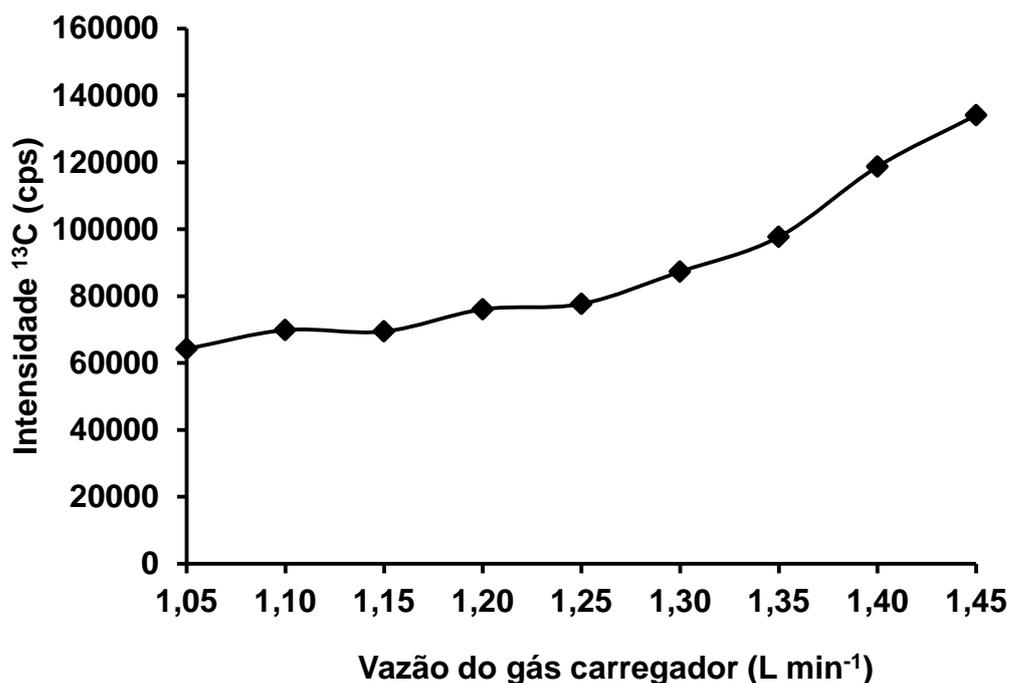


Figura 20. Intensidade de sinal do ¹³C em diferentes vazões de Ar como gás carregador, obtido a partir da ablação de um disco de náilon.

No entanto, as intensidades dos sinais sem normalização para In e Pb, possuem comportamento semelhante ao Co, porém as intensidades máximas para estes elementos ocorrem na vazão de 1,25 L min⁻¹, enquanto que para Co a intensidade do sinal aumenta gradativamente. Isso pode estar relacionado com a energia requerida para que o elemento seja ionizado no plasma que no caso do Co é de 7,68 eV, In 5,78 eV e para Pb é de 7,41 eV. Com o aumento da vazão do gás carregador, acima de 1,30 L min⁻¹ ocorre o resfriamento do plasma e por consequência o decréscimo abrupto da intensidade destes elementos, além da possível formação de óxidos. A diminuição da intensidade dos sinais normalizados com ¹³C pode estar relacionada com a diminuição da intensidade de sinal do próprio elemento e o aumento da intensidade do sinal do C. Um comportamento similar ao obtido para ²⁰⁸Pb foi verificado no trabalho de Hattendorf *et al.*⁷¹ para os íons ²³²Th e ²³⁸U na vazão de 1,50 L min⁻¹.

O objetivo do ajuste dessa condição do equipamento ICP-MS foi encontrar a máxima sensibilidade e baixa taxa de formação de íons óxidos e íons carga dupla, além da melhor condição para C que foi utilizado como PI para a normalização do sinal, considerando como condição de compromisso para todos os elementos, a vazão de 1,20 L min⁻¹ foi escolhida.

4.3.1 Avaliação dos parâmetros do laser

A avaliação dos parâmetros do sistema de LA é de suma importância para obter maior sensibilidade (relação sinal/ruído), baixos LD, repetitividade, reprodutibilidade dos resultados e estabilidade instrumental. Os parâmetros que geralmente são avaliados na técnica de LA-ICP-MS e necessitam ser ajustados para que se possa realizar análise quantitativa são a energia aplicada (fluência), diâmetro da radiação laser e frequência de pulso, e a velocidade de varredura. Desta forma, estudos mais detalhados de cada parâmetro foram realizados neste trabalho e estão apresentados nos itens a seguir.

4.3.1.1 Avaliação do efeito da energia da radiação laser

Quando o feixe de radiação laser incide sobre a superfície da amostra pode causar vários efeitos incluindo aquecimento, evaporação e degradação da amostra. Quando altas energias são aplicadas, da ordem de 10^8 W cm^{-2} , ocorre a formação de um plasma na superfície da amostra. A formação do plasma não é necessária para que ocorra a ablação, pois o plasma gerado absorve a radiação laser reduzindo a efetividade da radiação sobre o material, dessa maneira o uso de alta energia não é recomendada para a ablação. Através da energia do feixe de laser, o tamanho do diâmetro do feixe e a distribuição de energia no local de incidência da radiação, pode-se estimar a energia por área.³²

Para a avaliação da fluência ou densidade de energia do laser, os demais parâmetros (diâmetro do feixe de radiação (100 μm), velocidade de varredura (100 $\mu\text{m s}^{-1}$) e frequência (20 Hz)) foram fixados. Para obter os valores das energias reais aplicadas na ablação, foi realizado o cálculo de fluência do laser. Para tal, foram utilizadas as energias aplicadas em percentagem (15, 20 e 25%), sendo que a energia absoluta do equipamento de ablação (7 mJ). O diâmetro do feixe de radiação laser, como mencionado anteriormente foi fixado em 100 μm . Para realizar o cálculo, foi considerada a densidade energética (fluência) do laser, sendo igual a potencial do laser (Watts) multiplicado pela duração de pulso (segundos) e dividida pelo tamanho (cm^2) efetivo do diâmetro do laser, sendo medida em Joules por centímetro quadrado. Sendo que as energias de 10, 15 e 20% correspondem as fluências de 13,4; 17,9 e 22,3 J cm^{-2} , respectivamente. Na Figura 21, é mostrado o

efeito da fluência do laser na ablação de um disco de náilon enriquecido com $5 \mu\text{g g}^{-1}$ de Zn, Sr, Cd e Pb.

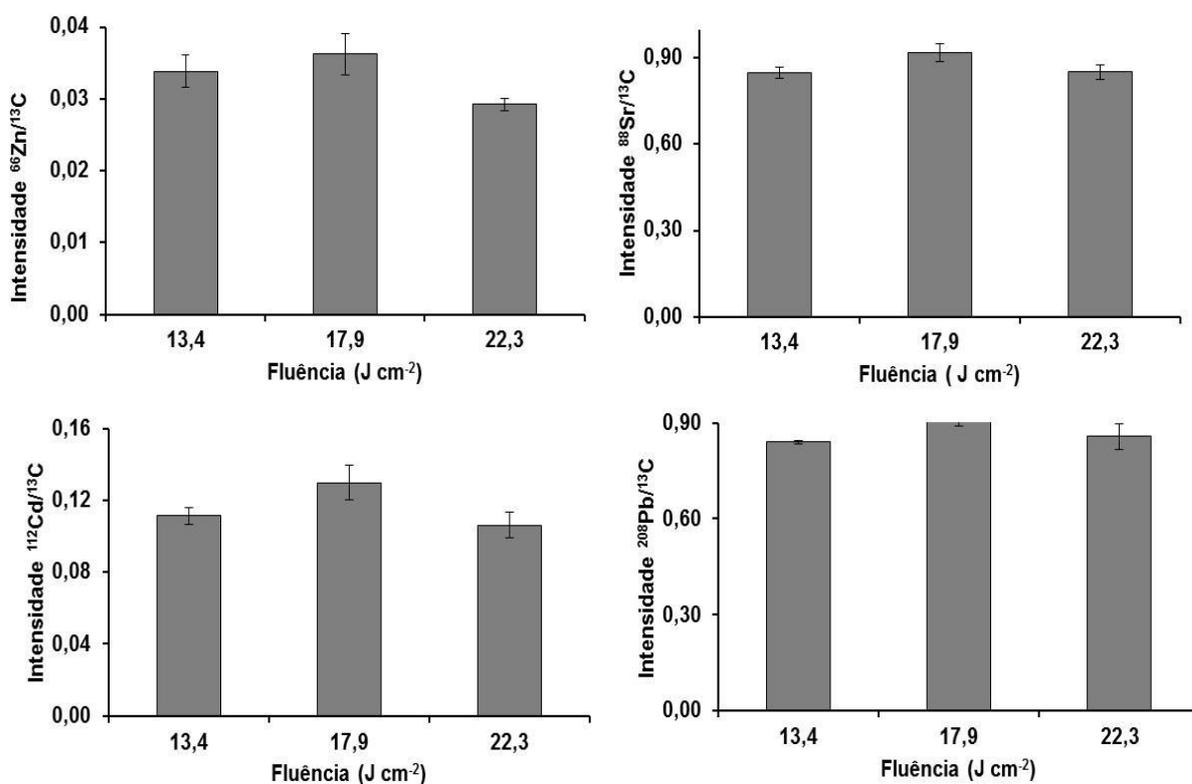


Figura 21. Influência da fluência do laser na ablação do náilon enriquecido com uma solução de referência à 5 mg L^{-1} de Zn, Sr, Cd e Pb.

As intensidades dos sinais obtidas para as fluências de 17,9 e 22,3 J cm^{-2} para os isótopos ⁶⁶Zn, ⁸⁸Sr e ¹¹²Cd apresentaram diferença significativa, já para os isótopos ⁸⁸Sr e ²⁰⁸Pb a diferença significativa é apenas entre as intensidades de sinais das fluências 14,3 e 17,9 J cm^{-2} (ANOVA, $p < 0,05$).

No entanto, pode ser observado na Figura 21, que quando foi aplicada a fluência de 13,4 J cm^{-2} foi observado que não ocorreu a total remoção do material do disco de náilon. Desta forma, como a solução é distribuída igualmente no disco, os analitos podem ter ficado retidos no material que não foi removido, resultando em menor intensidade de sinal. Porém, quando a fluência de 17,9 J cm^{-2} foi aplicada, o disco de náilon foi totalmente perfurado e, por consequência o material onde a radiação laser incidiu foi totalmente removido, sem ocorrer a interação do laser com a lâmina de vidro sob o qual o disco foi fixado. Além disso, é obtida máxima intensidade de sinal quando comparado com as outras fluências avaliadas. Desta forma, esta fluência foi utilizada para os demais testes. Um comportamento

semelhante foi observado por Hemmerlin e Mermet⁵⁴, onde uma fluência de 10 J cm^{-2} foi suficiente para que ocorresse a ablação do material. Entretanto, quando uma fluência de $1,5 \text{ J cm}^{-2}$ foi aplicada não ocorreu ablação do material, pois nessa região a energia do feixe de radiação é mais baixa e ocorre somente uma expansão da amostra e não a ablação. Resano *et al.*⁴⁹ observaram um aumento na sensibilidade quando a energia utilizada passou de 1,2 mJ para 1,5 mJ que correspondeu a fluência de $13,3 \text{ J cm}^{-2}$. Neste estudo foi observado, que quando a fluência de $22,3 \text{ J cm}^{-2}$ foi aplicada, além da remoção de todo o material, a radiação laser interagiu com o vidro. Essa interação da radiação laser com o suporte ocorre devido a espessura do disco de náilon, porém se o disco apresentasse espessura mais elevada isso seria contornado e fluências maiores poderiam ser empregadas. Portanto, a espessura do disco de náilon foi um limitante para a quantidade de energia aplicada por área.

4.3.1.2 Avaliação do efeito do diâmetro do feixe de radiação

Para a avaliação do efeito do diâmetro do feixe de radiação sobre as intensidades de sinal adquiridas após a ablação dos discos de náilon, enriquecidos com 40 μL de uma solução de referência a 5 mg L^{-1} . Para a avaliação do diâmetro do feixe, os demais parâmetros (fluência $17,9 \text{ J cm}^{-2}$, velocidade de varredura ($100 \mu\text{m s}^{-1}$) e frequência (20 Hz)) foram fixados. Foi avaliado o efeito dos diâmetros de 10, 25, 50, 100, 150 e 200 μm sobre a intensidade do sinal dos isótopos ^{66}Zn , ^{88}Sr , ^{112}Cd e ^{208}Pb . Os resultados estão mostrados nas Figuras 22, 23, 24 e 25.

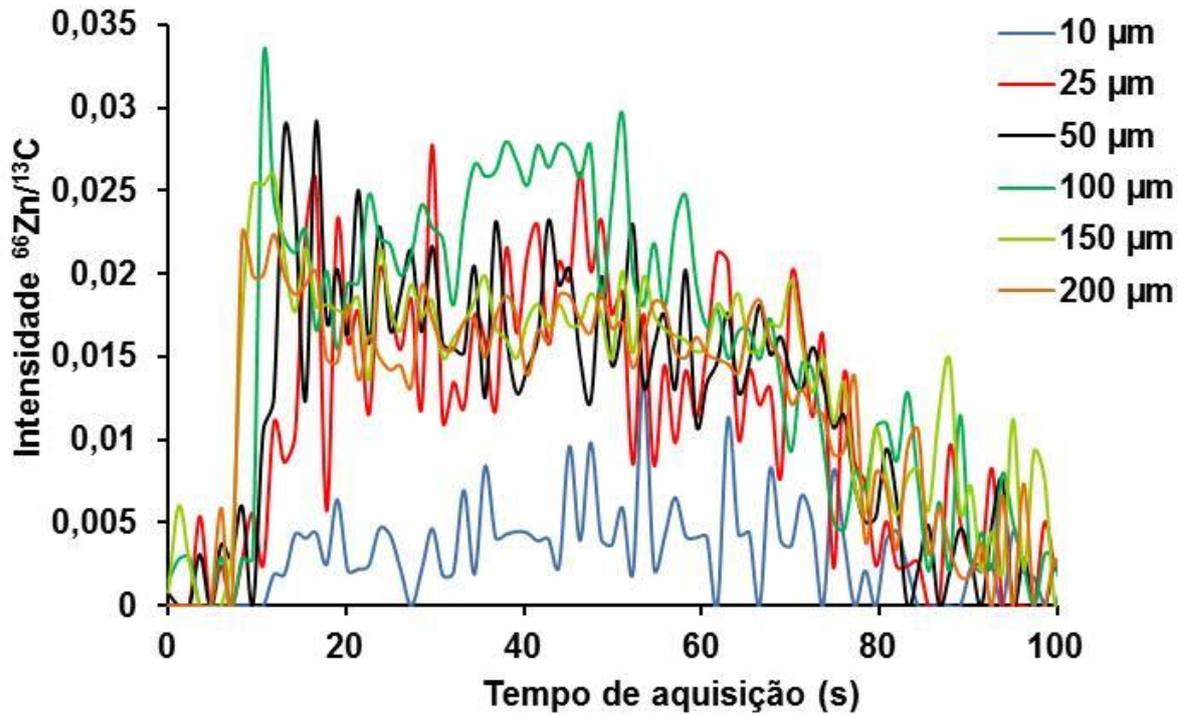


Figura 22. Efeito do diâmetro do feixe laser sobre a intensidade do sinal do ^{66}Zn normalizado com ^{13}C por LA-ICP-MS.

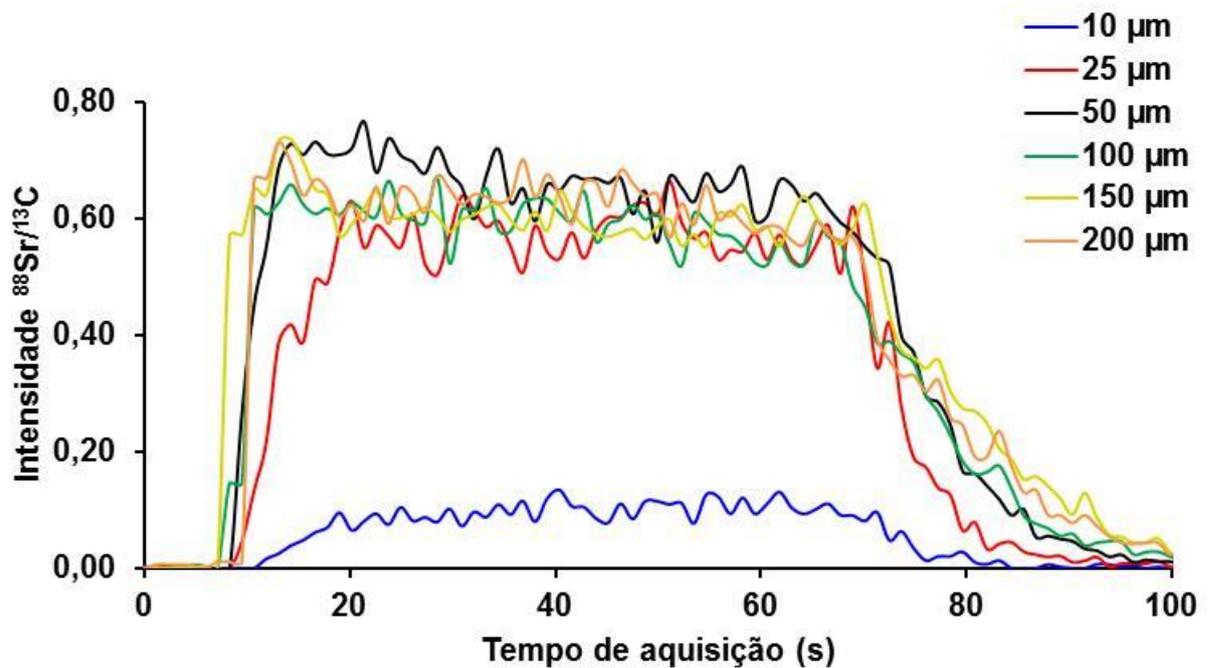


Figura 23. Efeito do diâmetro do feixe laser sobre a intensidade do sinal do ^{88}Sr normalizado com ^{13}C por LA-ICP-MS.

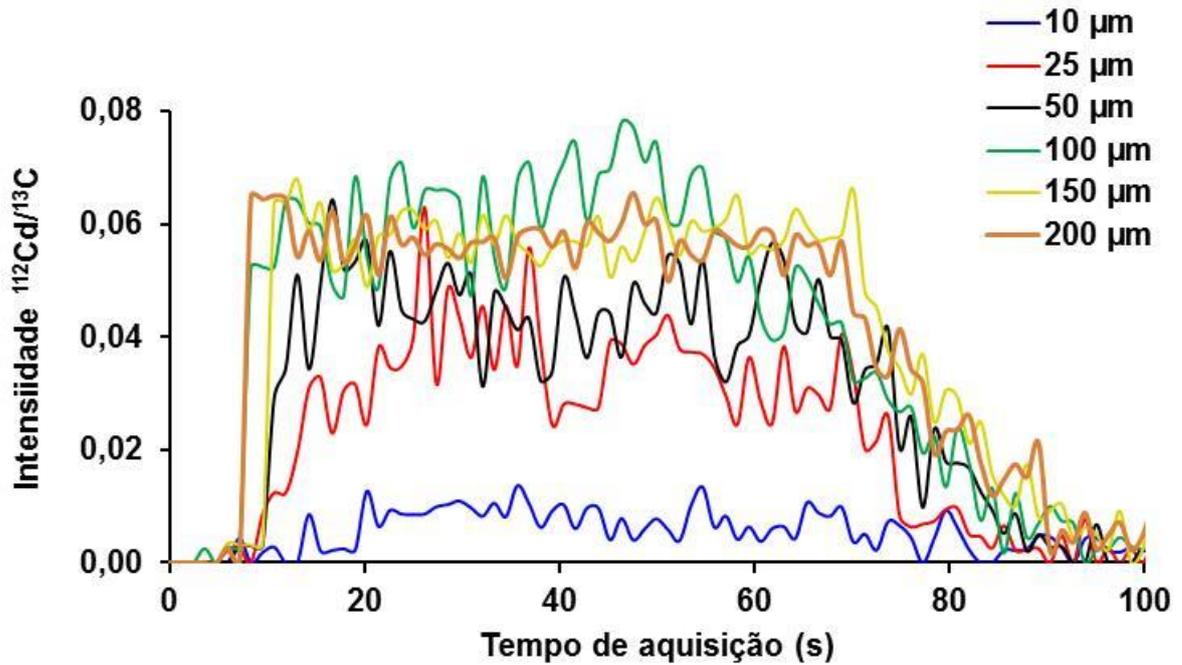


Figura 24. Efeito do diâmetro do feixe laser sobre a intensidade do sinal do ^{112}Cd normalizado com ^{13}C por LA-ICP-MS.

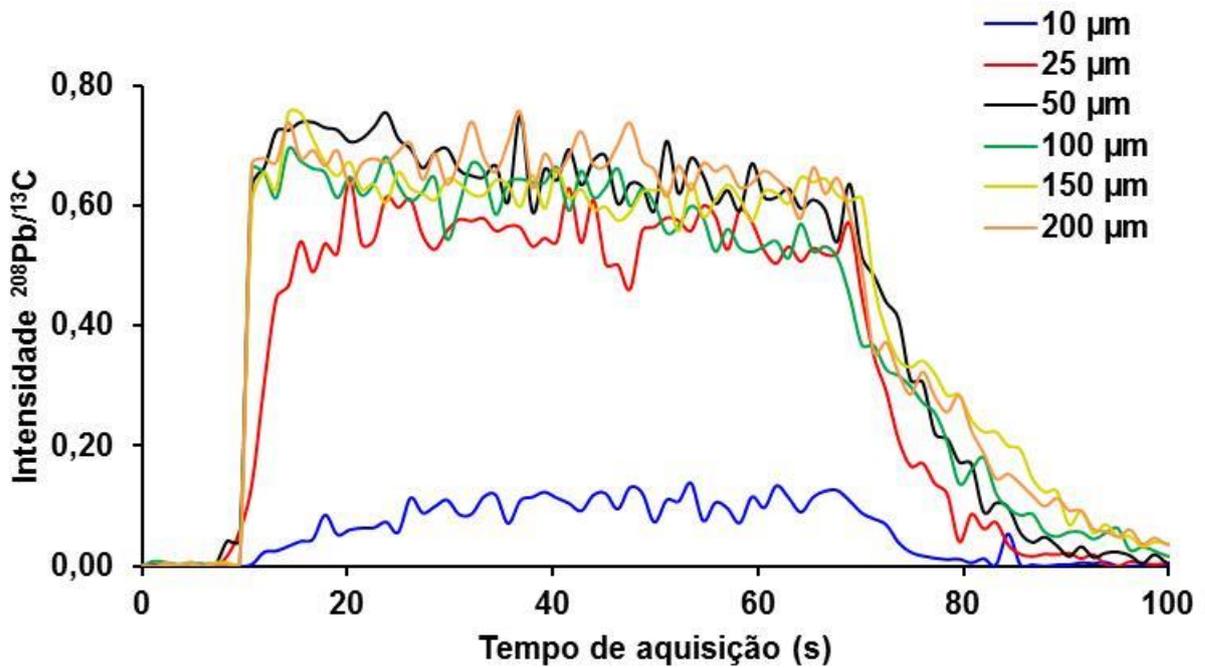


Figura 25. Efeito do diâmetro do feixe laser sobre a intensidade do sinal do ^{208}Pb normalizado com ^{13}C por LA-ICP-MS.

O diâmetro do feixe de laser possui influência direta na quantidade de material que é ablado. Quando são aplicados diâmetros de feixe maiores a energia por área (fluência em J cm^{-2}) é menor, pois ocorre a maior dissipação de calor durante a interação da radiação laser com o material sólido. Porém, quando diâmetros menores são utilizados a quantidade de material removido da amostra é menor. Portanto, isso irá gerar menor intensidade de sinal, maior RSD e menor relação sinal/ruído. No trabalho de Gunther *et al.*⁷³ foi mostrado que o LD é dependente do diâmetro do feixe de laser na análise de vidro. Para isso os autores avaliaram diâmetros de feixe de 4 a 80 μm e puderam observar que o limite de detecção para a maior parte dos elementos estudados foi melhorado em torno de 100 vezes quando o diâmetro do feixe foi de 80 μm .

Como pode ser observado nas Figuras 22, 23, 24 e 25, para os isótopos ^{66}Zn , ^{88}Sr , ^{112}Cd e ^{208}Pb , ocorreu um decréscimo na intensidade do sinal quando o feixe de radiação laser foi aplicado com diâmetro de 10 μm , pois apesar de apresentar maior fluência a quantidade de material ablado é inferior aos outros diâmetros estudados. Desta maneira, com menor quantidade de material removido há possibilidade de ocorrer diferença na estequiometria do vapor gerado durante a ablação. Quando, áreas maiores de incidência da radiação foram utilizadas resultou em menores fluências, pois ocorre maior dissipação de energia, como pode ser observado na Tabela 6. A fluência foi calculada a partir da energia aplicada (20%) e do diâmetro do feixe de radiação que foi variado nesse estudo.

Tabela 6. Diâmetro do feixe laser (μm) em função da energia aplicada por área (J cm^{-2}).

Diâmetro do feixe laser (μm)	Fluência (J cm^{-2})
10	1782,9
25	285,3
50	71,3
100	17,8
150	7,9
200	4,5

Além disso, as intensidades dos sinais dos isótopos com e sem normalização com o ^{13}C , possuem o mesmo comportamento quando o diâmetro da radiação laser é alterado. Como o sinal para 10, 25 e 50 μm é menos preciso e menos intenso, do que os sinais entre 100 a 200 μm , onde os sinais foram muito semelhantes, o diâmetro de 100 μm foi escolhido para realizar os testes posteriores.

4.3.1.3 Avaliação do efeito da velocidade de varredura do feixe de laser

Para a avaliação da velocidade de varredura do feixe de laser, o diâmetro do feixe de radiação (100 μm), fluência (17,9 J cm^2) e frequência (20 Hz) foram fixados e apenas a velocidade de varredura foi alterada. Para essa avaliação as intensidades dos sinais de ^{66}Zn , ^{88}Sr , ^{112}Cd e ^{208}Pb , normalizadas em relação ao ^{13}C , foram monitoradas. Para tal estudo, as velocidades de varredura de 25, 50, 100, 150, 200 e 250 $\mu\text{m s}^{-1}$, foram avaliadas. As intensidades dos sinais dos isótopos ^{66}Zn , ^{88}Sr , ^{112}Cd e ^{208}Pb estão mostrados nas Figuras 26, 27, 28 e 29.

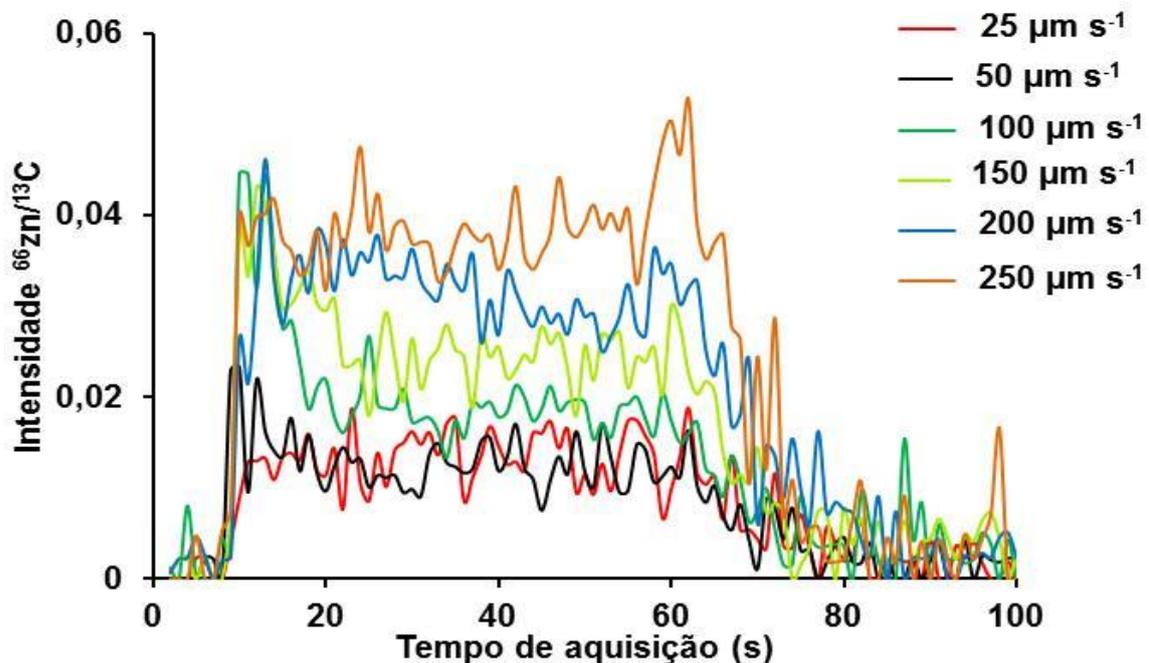


Figura 26. Efeito da velocidade de varredura na intensidade do sinal para ^{66}Zn normalizado com ^{13}C , aplicando fluência de 17,9 J cm^{-2} .

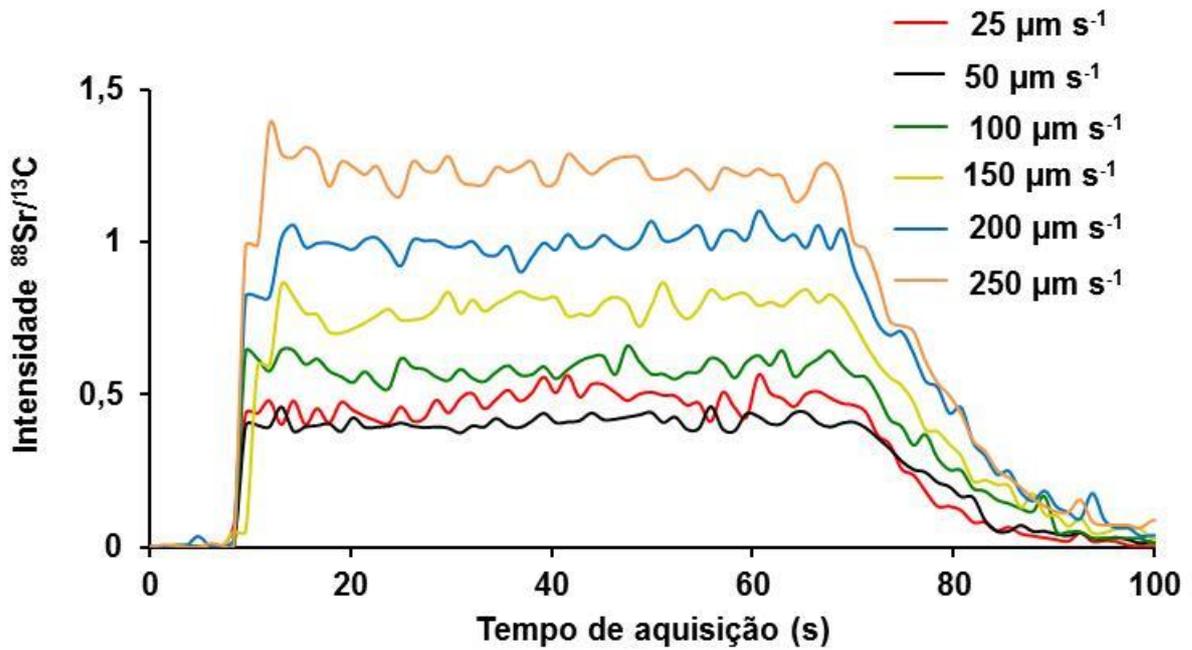


Figura 27. Efeito da velocidade de varredura na intensidade do sinal para ^{88}Sr normalizado com ^{13}C , aplicando fluência de $17,9 \text{ J cm}^{-2}$.

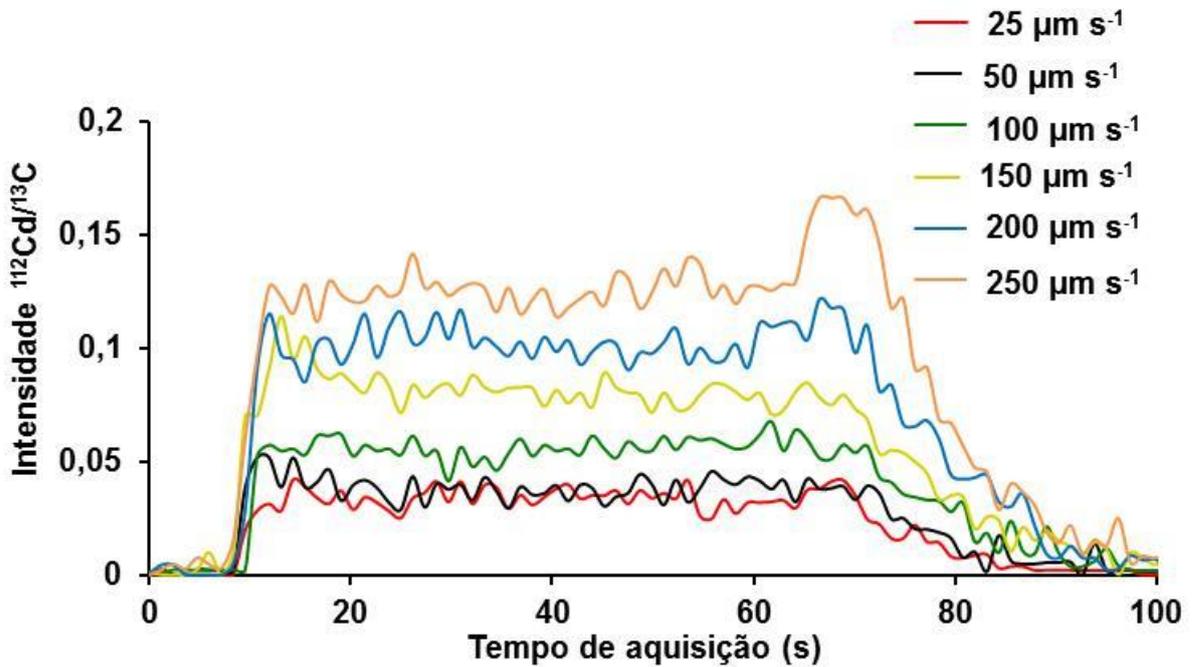


Figura 28. Efeito da velocidade de varredura na intensidade do sinal para ^{112}Cd normalizado com ^{13}C , aplicando fluência de $17,9 \text{ J cm}^{-2}$.

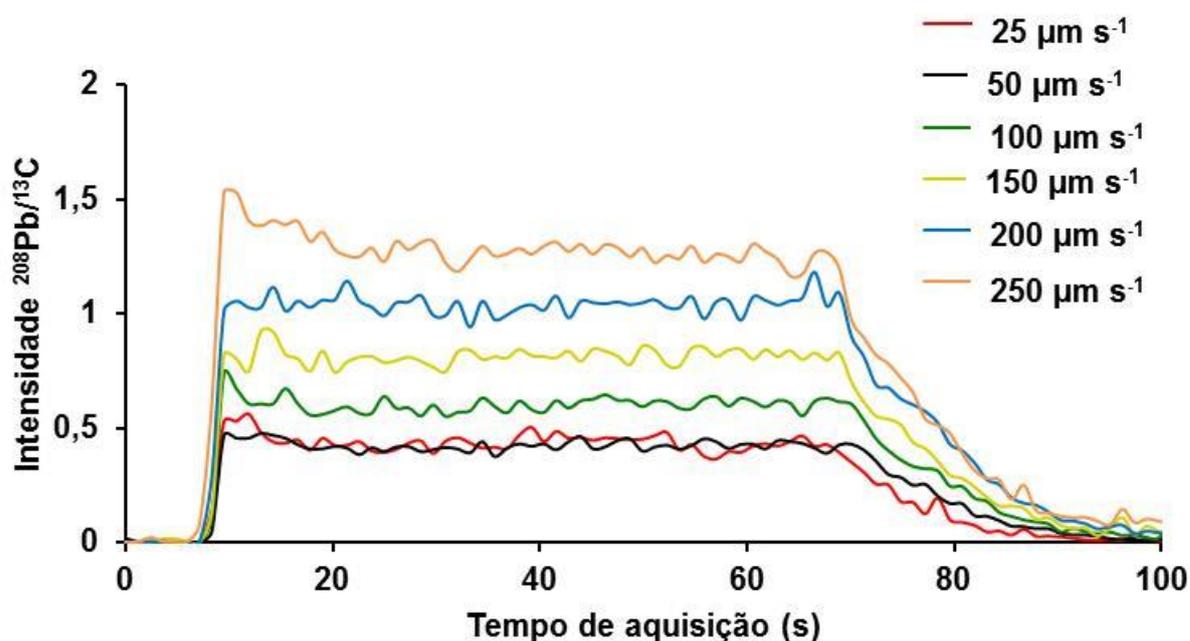


Figura 29. Efeito da velocidade de varredura na intensidade do sinal para ^{208}Pb normalizado com ^{13}C , aplicando fluência de $17,9 \text{ J cm}^{-2}$.

Conforme os sinais normalizados para os isótopos monitorados, é possível observar nas Figuras 26, 27, 28 e 29 que não houve diferença entre as intensidades dos sinais nas velocidades de varredura de $25 \text{ e } 50 \mu\text{m s}^{-1}$, mas para as demais velocidades ocorreu gradativamente o acréscimo da intensidade de sinal. Isso pode ter ocorrido devido a distribuição das partículas, pois como reportado no trabalho de Gonzalez *et al.*⁷⁴, durante a análise de vidro (NIST 612), foi verificado para ^{43}Ca e ^{115}In que o acréscimo da velocidade de varredura resultou em maior quantidade de partículas formadas na ablação com laser, como consequência o aumento considerável na intensidade do sinal.

Como reportado por Bonta *et al.*⁷², as velocidades superiores ao diâmetro do feixe de radiação resultam em um alargamento do sinal adquirido, além do sinal não retornar a linha base antes da próxima ablação, isso é mais importante na resolução das imagens nas análises de distribuição elementar, mas também é importante para análise quantitativa, realizadas com o modo de ablação *scan line*.

Com relação as velocidades de varredura inferiores, o tempo de análise foi maior, no entanto, as intensidades dos sinais foram inferiores, comparando com as velocidades de varredura maiores. Entretanto, optou-se por fixar a velocidade de varredura em $100 \mu\text{m s}^{-1}$.

4.3.1.4 Efeito da frequência do pulso laser

A taxa de repetição dos pulsos de laser e o número de pulsos estão relacionados diretamente com a quantidade de material removido durante a ablação. Dessa maneira, é importante o conhecimento dos seus efeitos para a análise de materiais sólidos.⁵³

Para esse ensaio a fluência ($17,9 \text{ J cm}^{-2}$), o diâmetro do feixe de radiação ($100 \text{ }\mu\text{m}$) e a velocidade de varredura ($100 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$) foram fixados. As intensidades dos sinais obtidas para as frequências de 5, 10 e 20 Hz (Figura 30) para os isótopos ^{88}Sr e ^{208}Pb apresentaram diferença significativa entre as três frequências avaliadas. Todavia, para ^{53}Cr e ^{112}Cd as intensidades dos sinais das frequências 5 e 10 Hz não diferiram significativamente, mas essas diferiram com a intensidade de sinal da frequência de 20 Hz (ANOVA, $P < 0,05$).

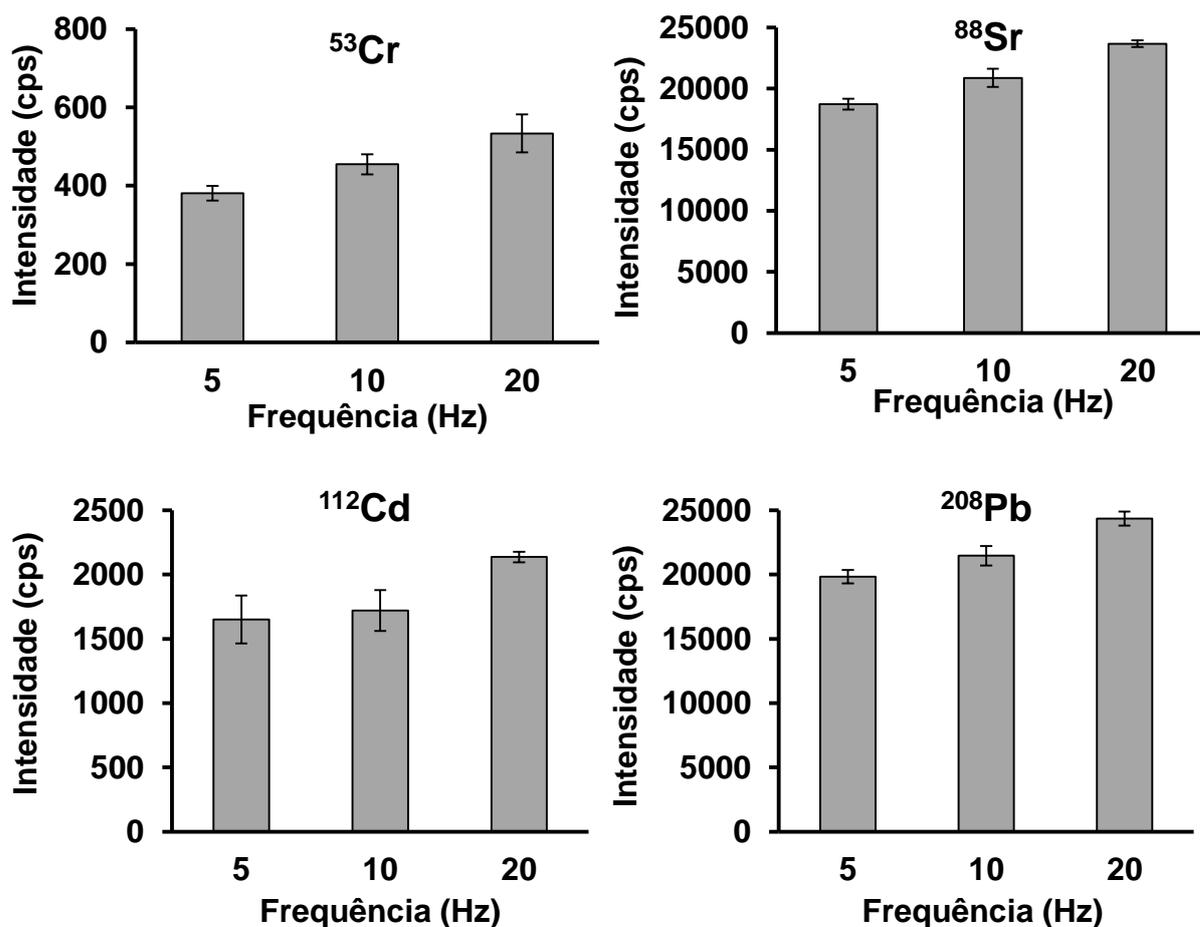


Figura 30. Intensidades dos sinais em função da frequência para o ^{53}Cr , ^{88}Sr , ^{112}Cd e ^{208}Pb , após ablação de discos de náilon contendo $5 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ dos respectivos analitos ($n = 3$).

Como, pode ser observado na Figura 30, a intensidade média para a frequência de 5 Hz foi sempre inferior às intensidades das outras frequências avaliadas. Esse comportamento provavelmente ocorre devido a menor quantidade de material removido do disco de náilon. Isto também foi observado no trabalho de Leme *et al.*⁵³, que utilizaram amostras de polietileno de alta densidade e polipropileno para avaliar o efeito das frequências de 1, 5 e 10 Hz, sendo que quando frequência de 1 e 5 Hz foram aplicadas, a quantidade de material ablado era cerca de 7 e 2 vezes, respectivamente, menor à quantidade removida com a aplicação da frequência de 10 Hz.

O número de pulsos aplicados por segundo está diretamente relacionado com a massa do material ablado, além da formação das crateras geradas na ablação. Gonzalez *et al.*⁷⁴, verificaram o efeito dos pulsos de laser de 1 a 1000 Hz, e observaram que ao utilizar pulsos de 1 a 50 Hz ocorreu um aumento na profundidade das crateras, mas não ocorreu a formação de bordas (deposição de material) ao redor das crateras. Porém quando utilizadas repetições de pulso de 100 a 1000 Hz, a profundidade das crateras foi aumentando gradativamente, mas ocorreu elevada deposição de material ao redor das crateras. Desta forma, quando baixas frequências eram aplicadas, menor quantidade de material era depositado nas crateras.

Sendo assim, no presente trabalho pode-se observar que, das frequências analisadas, a de 20 Hz resultou em acréscimo das intensidades dos sinais dos elementos estudados, além de estar na faixa das frequências que geram menos deposição de material ao redor das crateras, como discutido no trabalho de Gonzalez *et al.*⁷⁵ Desta forma, a frequência de 20 Hz foi utilizada para os ensaios posteriores, pois a maior remoção de material influencia diretamente na melhora do limite de detecção. Geralmente, frequências maiores (entre 10 e 20 Hz) são empregadas para diferentes matrizes, como polímeros²³ e plantas.^{45,46}

4.4 Calibração em LA-ICP-MS

Foram realizados ensaios prévios, para verificar a utilização de outros materiais, além do disco de náilon como forma de calibração. Foi testado poliestireno (PS), poli-caprolactona (PCL), e discos porosos de polietileno utilizados

em seringa de separação em fase sólida (SPE), pois esses possuem matriz semelhante a das amostras analisadas.

4.4.1 Avaliação do poliestireno como material para a calibração em LA-ICP-MS

Para este experimento, foi utilizado isopor previamente lavado com água ultra-pura e seco em estufa a 50°C durante 1 h. Após, 2 g do PS foram transferidos para um béquer, e foi adicionado 1 mL de acetona para a solubilização do OS. Posteriormente foi adicionada a solução de referência para se obter concentrações de 5 a 60 $\mu\text{g g}^{-1}$ de As, Cd, Cr, Pb e Sn e submetidos a banho de ultrassom com frequência de 25 Hz, por 30 min para que ocorresse uma melhor homogeneização da solução de referência com o PS. A acetona foi então evaporada à temperatura ambiente, e o material foi cominuído utilizando moinho micrométrico (modelo IKA), com lâmina de impacto (A11-1). O material seco e moído foi armazenado em frascos de polietileno.

Para verificar se ocorriam perdas dos analitos durante o preparo do material, 150 mg do PS enriquecido foi decomposto por MIC (n=3), empregando 6 mL de uma mistura de HCl e HNO₃ na concentração final de 4 mol L⁻¹ como solução absorvedora. Posteriormente, as soluções foram transferidas para frascos de polietileno e avolumadas a 25 mL com água ultra pura. As determinações dos elementos nessas soluções foram realizadas por ICP-MS e GF AAS (para As).

Na Figura 31 estão mostradas as recuperações para As, Cd, Cr, Sn e Pb considerando as concentrações de referência teórica (adicionada) no material enriquecido.

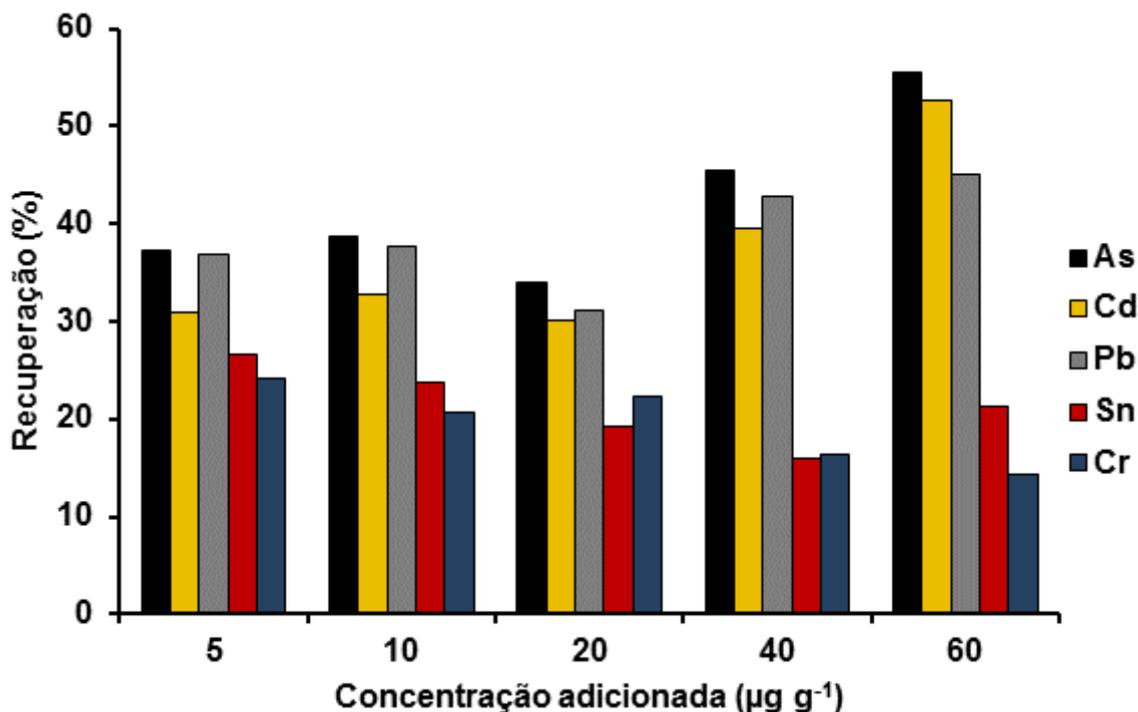


Figura 31. Recuperações para As, Cd, Cr, Sn e Pb no poliestireno, após MIC e determinação por ICP-MS e GF AAS (para As) ($n = 3$).

Na Figura 31 pode-se observar que as recuperações foram entre 15 a 55%, ou seja, ocorreu elevada perda dos analitos ao longo do preparo do material para ser utilizado como forma de calibração para LA-ICP-MS. Esses analitos provavelmente tiveram maior interação com o recipiente onde estavam acondicionados do que com o PS, resultando em baixa recuperação dos mesmos. Além da comparação da concentração adicionada com a esperada, foi realizado um ensaio para verificar a distribuição dos analitos no material. Para isso, foram confeccionados comprimidos, com 13 mm de diâmetro, 2 mm de espessura e 250 mg.

Os comprimidos foram analisados por LA-ICP-MS, onde foi observado que os analitos estavam distribuídos heterogeneamente nos comprimidos. Desta maneira, o uso desse material como forma de calibração foi descartada, pois além de ocorrerem perdas, que impossibilitam a reprodutibilidade dos experimentos, os analitos não possuem distribuição homogênea.

4.4.2 Avaliação do poli-caprolactona como material para a calibração em LA-ICP-MS

Outro material utilizado como estratégia de calibração foi o PCL, onde foram pesados 500 mg de material, adicionado 1 mL de acetona e submetido a aquecimento em chapa de aquecimento (Marconi, Brasil) a 60°C por 2 min. Foi utilizada a temperatura de 60°C, pois é a temperatura de fusão do PCL. Após a total solubilização do PCL, foi adicionada a solução de referência para obter concentrações de 2,5 a 30 $\mu\text{g g}^{-1}$ e agitado com um bastão de vidro, previamente descontaminado. A acetona foi evaporada e o material foi prensando, obtendo-se comprimidos pesando 100 mg, os mesmos foram submetidos a MIC, com as mesmas condições citadas anteriormente para o PS.

A análise das soluções também foi realizada por ICP-MS nas condições descritas no item 3.1.1 (Tabela 4). As recuperações dos analitos foram avaliadas considerando o valor teórico (quantidade adicionada). Na Figura 32 estão mostradas as recuperações para Co, Cd, Cu, Mn, Ni, Sr e Pb em comparação com o valor teórico (adicionada) no material.

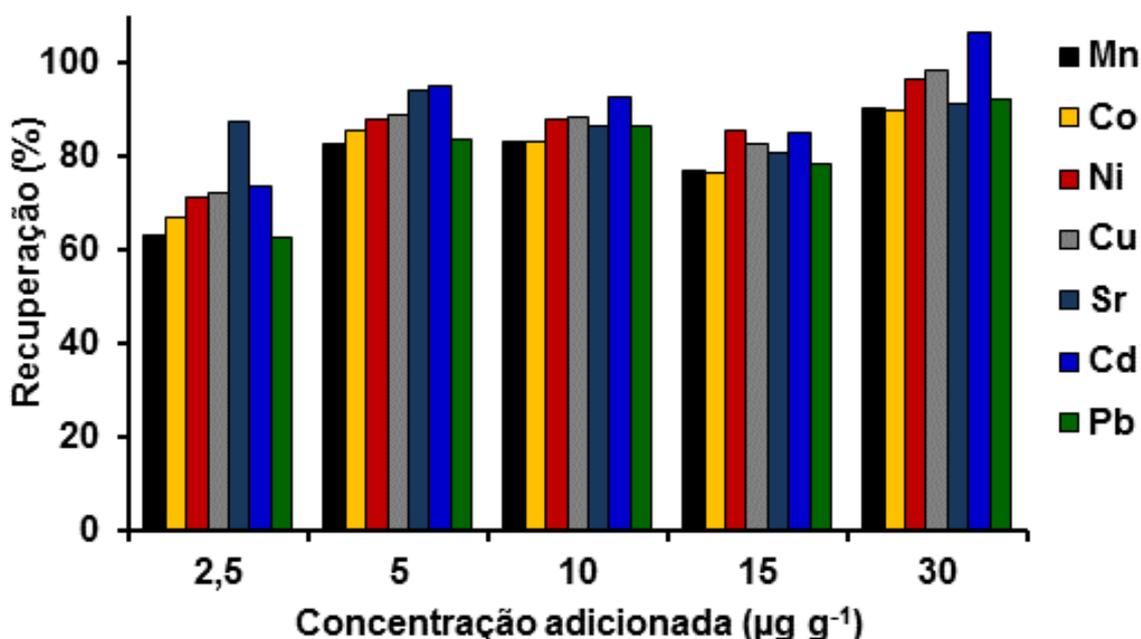


Figura 32. Recuperações para Co, Cd, Cu, Mn, Ni, Sr e Pb no poli-caprolactona, após MIC e determinação por ICP-MS (n = 3).

Na Figura 32 pode-se observar que as recuperações dos analitos variaram de 60 a 106%, sendo que a partir da concentração de $5 \mu\text{g g}^{-1}$ foram obtidas recuperações maiores que 80% para ambos os analitos estudados. Para avaliar a homogeneidade dos analitos no material, foram confeccionados comprimidos referentes para cada concentração com 13 mm de diâmetro, 2 mm de espessura e 250 mg. Sobre o mesmo foi traçada uma linha com 4 mm de comprimento ($n = 5$) e realizada a varredura ao longo do comprimido. O perfil da distribuição pode ser observada na Figura 33, sendo que em concentrações mais elevadas a distribuição dos analitos foi homogênea.

No entanto, essa forma de calibração apesar de ter apresentado altas recuperações dos analitos e distribuição homogênea não foi utilizada, devido à dificuldade de aquisição do PCL. Entretanto, será avaliada futuramente o uso desta forma de calibração.

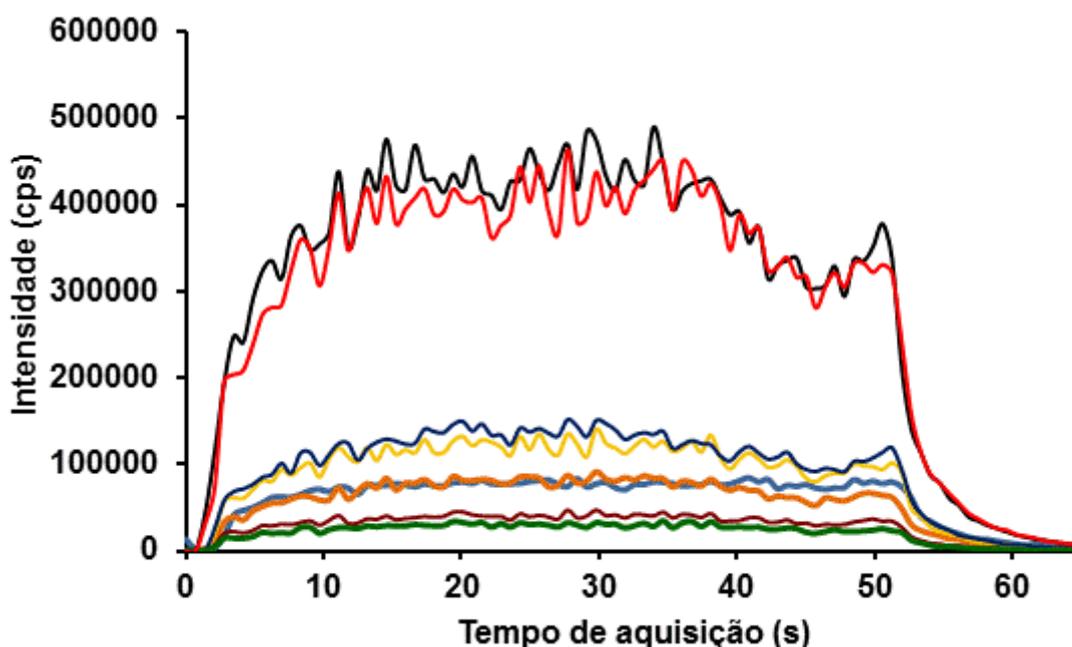


Figura 33. Perfil da distribuição de Co, Cd, Cu, Mn, Ni, Sr e Pb no comprimido, após o preparo do PCL e adição de analito.

4.4.3 Avaliação de discos porosos de polietileno como material para a calibração em LA-ICP-MS

Esta forma de calibração utilizando discos porosos de polietileno, removidos de seringas de SPE, foram adotados como forma de calibração, por

ser um material barato, e não ter a necessidade de ser solubilizado. Primeiramente, os discos foram removidos das seringas e lavados com água e descontaminados com etanol 20% durante 24 h e após com HNO₃ 10% por 48 h, lavados novamente com água ultra pura e secos em estufa a 50°C durante 5 h. Após foram pesados, e a solução de referência foi adicionada. Para tal, foram preparadas soluções de referência a partir de 1000 mg L⁻¹ em concentrações 1 a 20 mg L⁻¹ preparadas em uma solução de HNO₃ 2,5% e etanol 30%. Foi testado para As, Cd, Cr e Pb. Para a construção da curva de calibração, foram pesados os discos para posteriormente correlacionar a sua massa com 40 µL que foi o volume pipetado ao disco de PE, onde a concentração teórica dos elementos no disco está 0,5 a 10 µg g⁻¹. Após a adição da solução os discos foram submetidos a secagem 90 °C por 2 min e fixados sobre uma lâmina de vidro com o auxílio de uma fita dupla face. Nesse experimento não foi realizada a MIC, sendo somente considerada a concentração teórica. As curvas de calibração podem ser observadas na Figura 34.

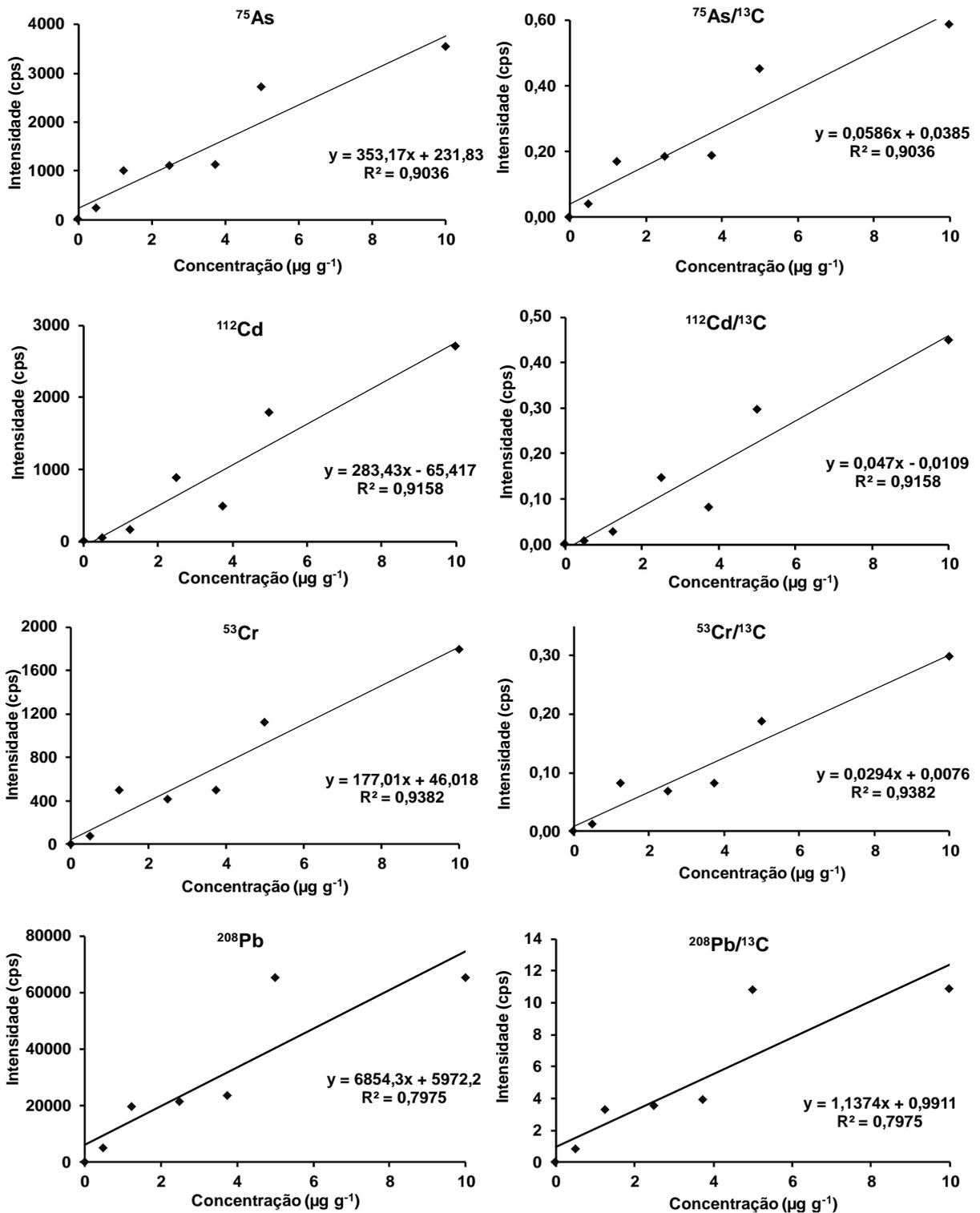


Figura 34. Curvas de calibração obtidas por LA-ICP-MS para As, Cd, Cr e Pb, utilizando discos porosos de polietileno sem e com normalização com ^{13}C ($n=3$).

Na Figura 34, pode ser observado que as curvas de calibração não apresentaram linearidade, e as concentrações teóricas não foram obtidas, possivelmente em virtude dos discos possuírem poros com grandes diâmetros,

dificultando o espalhamento homogêneo da solução sobre os discos. Portanto, este método de calibração não se mostrou adequado para a finalidade proposta.

4.5 Calibração em LA-ICP-MS utilizando discos de náilon

Devido aos experimentos anteriores não serem bem sucedidos, o uso de discos de náilon enriquecidos com soluções de referência como forma de calibração foi adotado, para a análise de polímeros. Após as otimizações de ablação e detecção, o sistema LA-ICP-MS foi utilizado para a quantificação de alguns elementos. Tendo em vista que alguns dos analitos estudados podem estar presentes em altas concentrações nos polímeros, foi avaliada a possibilidade de construção de curvas de calibração com ampla faixa de concentração.

O procedimento para a elaboração das curvas de calibração, foi realizado a partir da diluição de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} nas concentrações de 1 a 150 mg L^{-1} , onde $40 \text{ }\mu\text{L}$ da solução de referência multielementar foram pipetados ao disco de náilon previamente pesado. As soluções foram preparadas em HNO_3 2,5% e etanol 30% na proporção 2:1 (v/v). Somente para As foi utilizada uma solução de referência, com concentração de 0,25 a 8 mg L^{-1} . A concentração correspondente a cada ponto foi expressa em $\mu\text{g g}^{-1}$ e foi determinada a partir da massa do disco de náilon e da quantidade de cada elemento presente em $40 \text{ }\mu\text{L}$ da solução de referência. Para o branco, foram adicionados $40 \text{ }\mu\text{L}$ de HNO_3 2,5% e etanol 30% na proporção de 2:1 (v/v) ao disco de náilon.

Após os discos serem fixados, com auxílio de fita dupla face, sobre um suporte de vidro e inseridos na câmara de ablação, a mesma foi purgada com Ar durante 3 min para eliminar o ar atmosférico, visando eliminar principalmente o CO_2 , pois o carbono que foi utilizado como PI. Para cada ponto da curva, uma linha de 6 mm de comprimento foi traçada ao longo do disco. Cada linha foi ablada com as condições previamente estabelecidas, sendo que a potência da radiofrequência do equipamento de ICP-MS foi de 1300 W, as vazões dos gases principal, auxiliar e carregador em 15, 1,20 e $1,20 \text{ L min}^{-1}$, respectivamente.

As condições de ablação foram mantidas com fluência de $17,9 \text{ J cm}^{-2}$, correspondendo a 20% da energia, frequência de pulso de 20 Hz, diâmetro do feixe de $100 \text{ }\mu\text{m}$ e velocidade de varredura de $100 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$. Todas as intensidades foram

processadas para a obtenção das curvas de calibração sem e com a normalização com ^{13}C , considerando as intensidades médias obtidas das três linhas abladas. As curvas de calibração obtidas para cada isótopo monitorado estão mostradas na Figura 35.

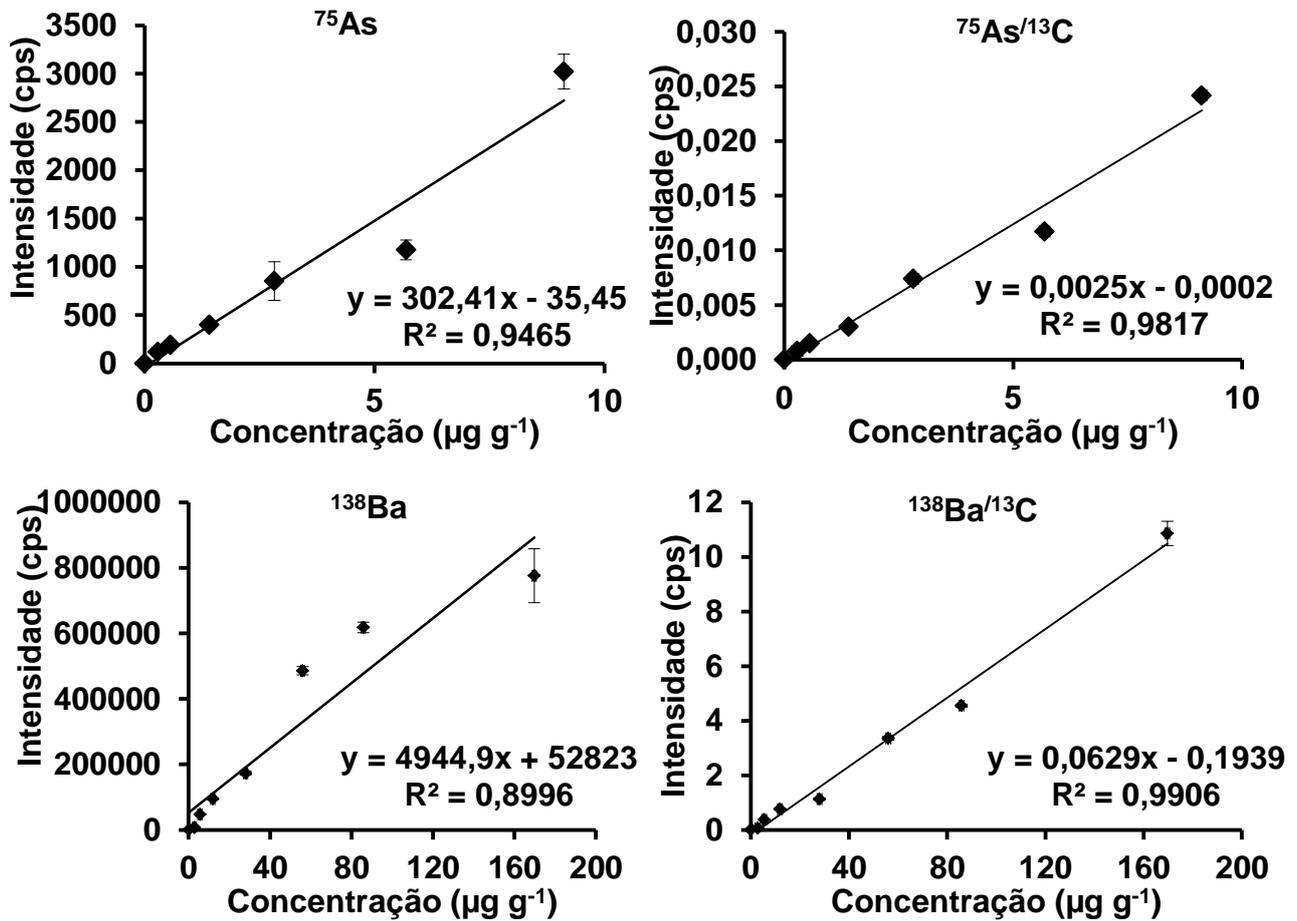


Figura 35. Curvas de calibração obtidas por LA-ICP-MS utilizando discos de náilon sem e com normalização com ^{13}C ($n = 3$).

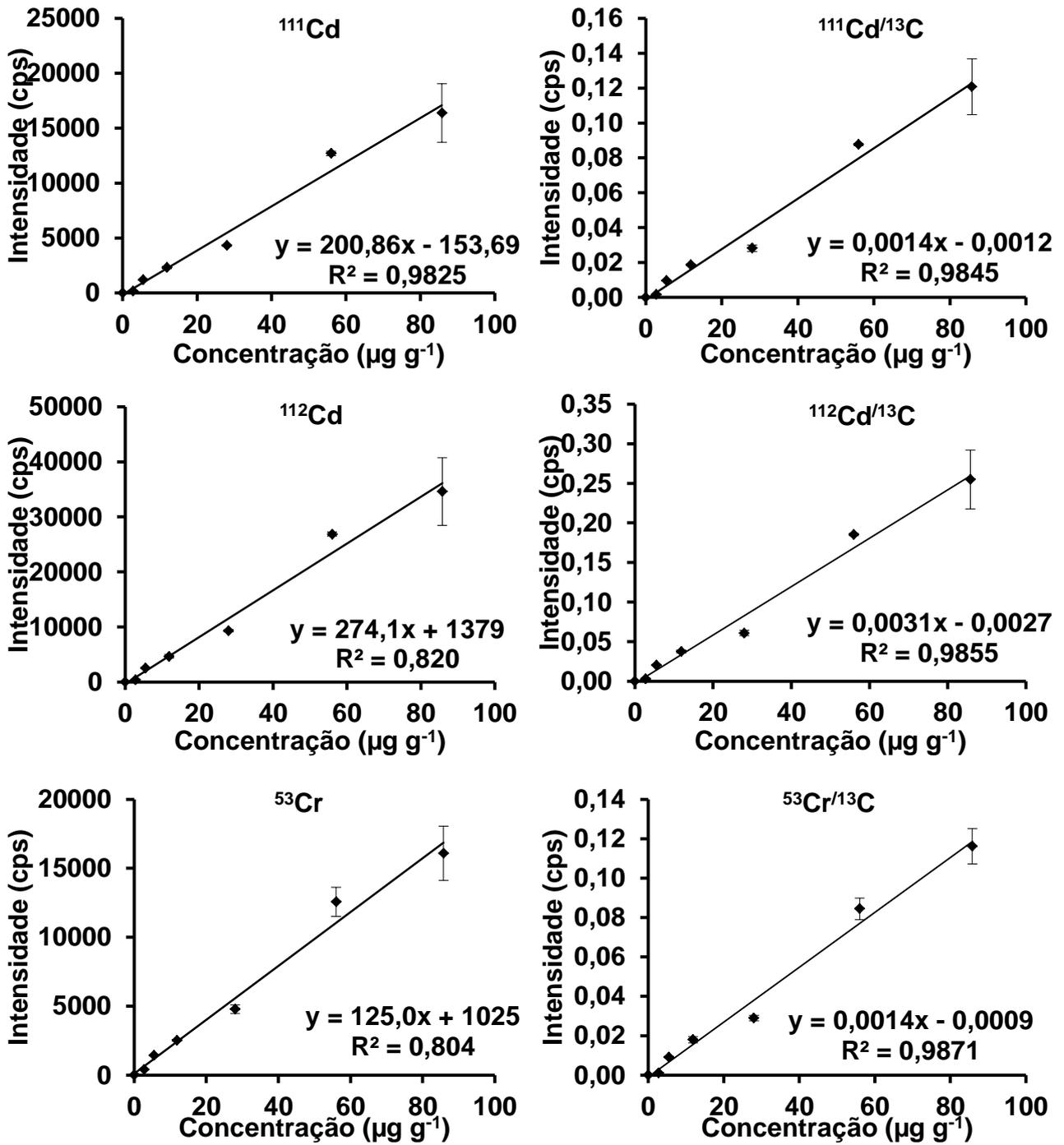


Figura 35. Continuação.

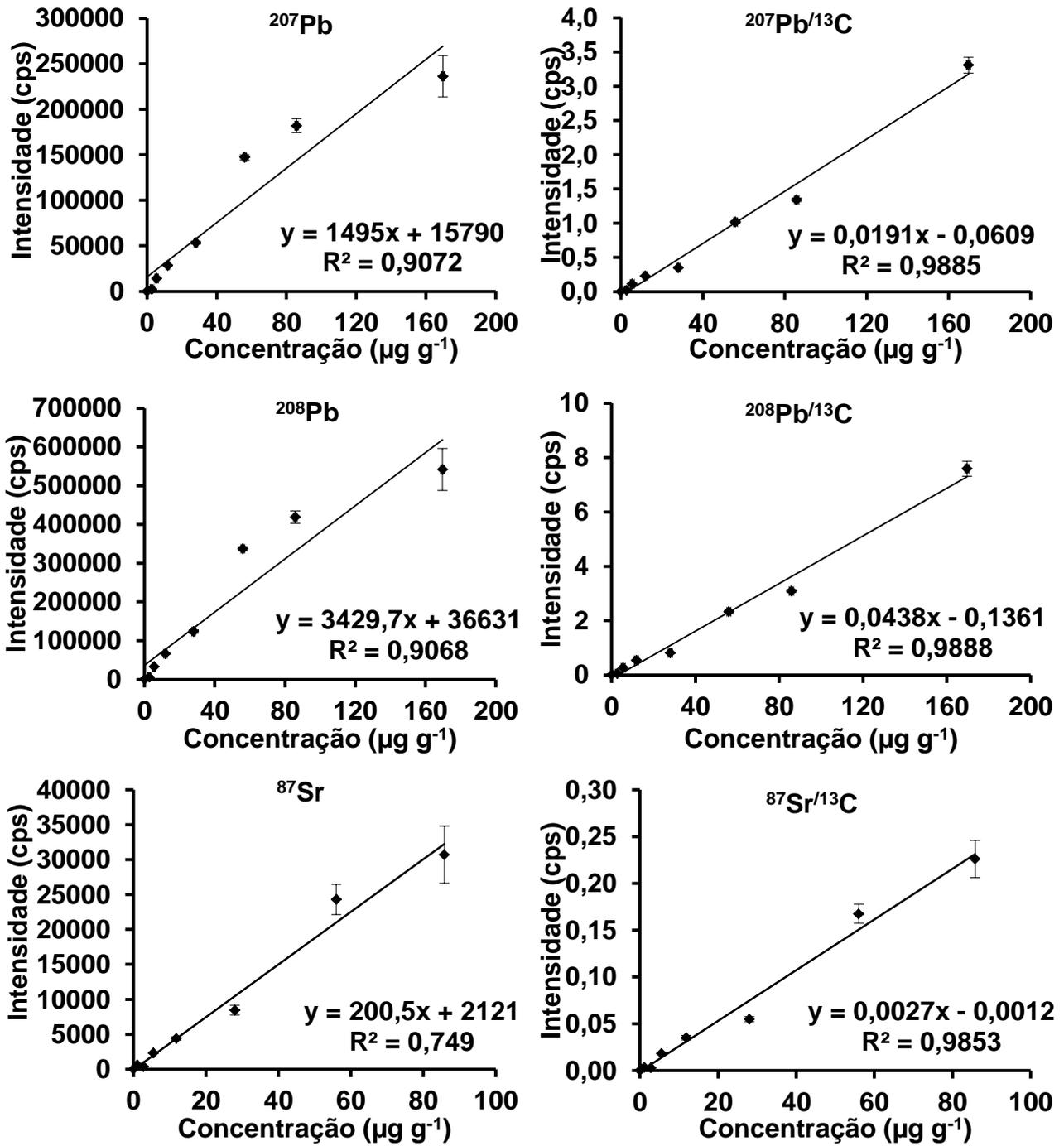


Figura 35. Continuação.

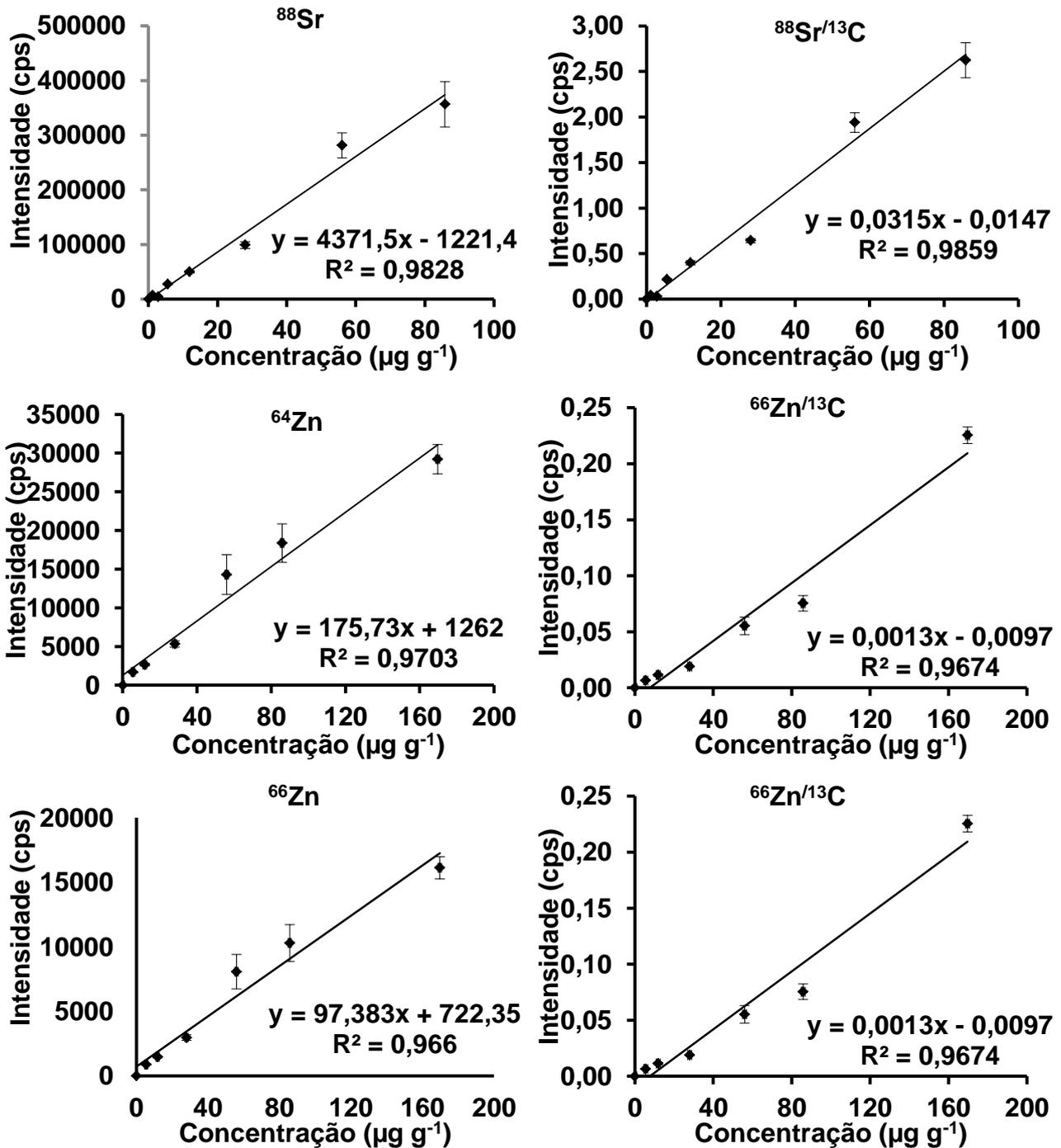


Figura 35. Continuação.

Conforme pode ser observado nas curvas de calibração mostradas na Figura 35 e na Tabela 7, a faixa de calibração é diferente entre os elementos estudados. Isso pode ser decorrente do processo de ablação, onde os elementos podem ser volatilizados de maneira diferenciada, bem como uma possível discriminação de

massas, devido ao efeito espaço carga na lente iônica, onde os íons de maior massa são preferencialmente focalizados.

Tabela 7. Faixa de calibração para os isótopos estudados.

Isótopo	Faixa de calibração
	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)
^{75}As	0,42 a 9,12
^{138}Ba	2,79 a 170
^{111}Cd	2,79 a 85,8
^{112}Cd	2,79 a 85,8
^{53}Cr	2,79 a 85,8
^{207}Pb	2,79 a 170
^{208}Pb	2,79 a 170
^{87}Sr	1,12 a 85,8
^{88}Sr	1,12 a 85,8
^{64}Zn	5,51 a 170
^{66}Zn	5,51 a 170

Conforme as curvas de calibração obtidas para cada isótopo avaliado, pode-se observar que a utilização do procedimento de normalização da intensidade do sinal em função do ^{13}C resultou em melhores coeficientes de determinação (R^2), com valores superiores a 0,98 para quase todos os analitos avaliados, com exceção dos isótopos ^{64}Zn e ^{66}Zn . O procedimento de normalização melhora a precisão, pois como pode ser observado, para a maior parte das curvas de calibração sem normalização o desvio padrão é maior nos pontos correspondentes as concentrações de 56 e 85,5 $\mu\text{g g}^{-1}$. Para as curvas de Ba, Pb e Zn o ponto de 170 $\mu\text{g g}^{-1}$ possui um elevado desvio em relação a linearidade. Isso pode estar relacionado com a distribuição heterogênea da solução de referência sobre o disco de náilon, ou com a diferença da espessura dos discos em alguns pontos, levando à ablação de uma menor ou maior quantidade de material. Mas quando foi aplicada a normalização da intensidade dos analitos pela intensidade de ^{13}C , essas variações

foram reduzidas, o que pode ter ocorrido devido à quantidade proporcional dos analitos e do carbono vaporizado.

4.5.1 Determinação dos limites de detecção e quantificação por LA-ICP-MS

Para as técnicas analíticas é necessária, além da linearidade das curvas de calibração, a avaliação do LD e LQ, que corresponde à concentração de analito, que pode ser quantificada com determinado nível de confiança.⁷⁶

Durrant *et al.*^{31,77} mencionam que, para LA-ICP-MS, é possível calcular o limite de detecção baseado no desvio-padrão da intensidade do sinal para o gás carregador ou o desvio-padrão da resposta do branco.

Desta maneira, neste trabalho, o LQ e o LD foram estimados pela ablação de 10 linhas em um disco de náilon com a adição de 40 µL de uma solução com 2,5% (v/v) e etanol 30% (v/v), na proporção 2:1 (v/v). O LD e o LQ foram calculados considerando $I + 3s$ e $I + 10s$, respectivamente, onde “I” é a intensidade média líquida do sinal do isótopo obtida a partir da ablação de 10 linhas e “s” é o desvio padrão destas intensidades médias. Os valores de intensidade obtidos para cada isótopo, com e sem correção com o ^{13}C , foram interpolados nas curvas de calibração correspondentes e os resultados estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. LD e LQ determinados para a técnica de LA-ICP-MS empregando disco de náilon para calibração e para ICP-MS com nebulização pneumática.

Isótopo	Sem normalização		Normalização com ^{13}C		ICP-MS
	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)
^{75}As	0,46	0,80	0,425	0,744	1,06* (GF AAS)
^{138}Ba	0,60	1,89	0,15	0,50	0,450
^{111}Cd	0,55	1,85	0,48	1,60	0,0010
^{112}Cd	0,47	1,58	0,47	1,56	0,0011
^{53}Cr	2,1	6,89	1,09	3,62	0,045
^{207}Pb	0,24	0,79	0,12	0,40	0,053
^{208}Pb	0,05	0,17	0,09	0,31	0,054
^{87}Sr	0,75	1,22	0,91	1,37	0,129
^{88}Sr	0,83	1,42	1,07	1,81	0,127
^{64}Zn	1,20	3,95	0,60	1,90	0,230
^{66}Zn	1,35	4,50	0,70	2,34	0,226

Na Tabela 8, são mostrados os valores de LD e LQ obtidos para o método usado para comparação dos resultados (MIC) com posterior determinação de Ba, Cd, Cr, Pb, Sr e Zn por ICP-MS com nebulização pneumática e As por GF AAS.

Os LD e LQ para a técnica de LA-ICP-MS, para os isótopos ^{75}As , ^{111}Cd e ^{112}Cd foram melhores com e sem normalização com ^{13}C , quando comparado com os outros isótopos avaliados. Possivelmente por estes terem potencial de ionização semelhante ao do carbono, utilizado como PI, condição mais favorável para análise com PI.

Os valores de LQ e LD que são reportados para LA-ICP-MS geralmente são maiores aos valores que são obtidos para a determinação de soluções em ICP-MS utilizando nebulização pneumática convencional. Isto também está mostrado na Tabela 8, onde os valores obtidos para LD e LQ do procedimento proposto são 1 a 2 ordens de magnitude superiores aos valores informados para a técnica de ICP-MS.¹¹ Os valores de LD e LQ obtidos para LA-ICP-MS foram piores, devido à massa de amostra que é introduzida no ICP ser menor se comparado com a massa de

amostra utilizada no preparo da amostra por MIC e posterior determinação por ICP-MS. A quantidade de massa de amostra que chega até o plasma quando é utilizada nebulização convencional, para a análise das soluções após MIC, é de cerca de vezes superior a massa de amostra que chega até o plasma quando a análise realizada por ablação com laser.

Os valores dos LDs obtidos para ^{111}Cd e ^{112}Cd são de 0,48 e 0,47 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Apesar, desses valores serem superiores aos relatados por Resano *et al.*⁴⁹ (Cd 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$), eles estão na mesma ordem de grandeza, dos resultados reportados na literatura. O valor de LD obtido para As neste trabalho foi cerca de duas vezes menor do que o reportado na literatura, que foi de 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ para amostras de resíduo de material polimérico.²³

Independente desses valores serem superiores, eles estão de acordo com os valores de LD e LQ, reportados em trabalhos na literatura, para a técnica de LA-ICP-MS, quando o suporte para a calibração foi papel filtro ou para análise de amostras plantas.^{45,46,78}

4.6 Análise de amostras poliméricas por LA-ICP-MS

As condições de análise por LA-ICP-MS foram mantidas em 1300 W de potência de radiofrequência do equipamento de ICP-MS, a fluência de 17,9 J cm^{-2} , frequência de pulso de 20 Hz, diâmetro de feixe de 100 μm e velocidade de varredura de 100 $\mu\text{m s}^{-1}$. Para cada amostra foram ablatadas três linhas com 6 mm de comprimento. Na literatura é reportado o uso de amostras moídas e em forma de comprimidos, uma vez que o tamanho de partícula interfere na análise. Porém, durante a moagem das amostras pode ocorrer contaminação, proveniente do material utilizado para a cominuição da amostra. Assim, três formas de pré-tratamento da amostra foram avaliados: *i)* 1, moídas e/ou cortadas, compactadas e aquecidas; *ii)* 2, moídas e compactadas; *iii)* 3, diretamente (pedaços da amostra foram cortadas de forma a acomodar na câmara de ablação).

Os valores obtidos para As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sr e Zn por ICP-MS e LA-ICP-MS para as amostras A, B, C, D, E, F e G, para as três formas de pré-tratamento estão mostrados na Tabela 9.

A avaliação dos resultados foi feita com base na avaliação da similaridade dos valores a partir da ANOVA, empregando o teste estatístico *Student-Newman-Keuls*, que compara as médias em pares (nível de confiança de 95%). Os valores destacados com asterisco de mesma coloração diferiram significativamente.

Tabela 9. Resultados obtidos por LA-ICP-MS e ICP-MS após decomposição por MIC para as amostras de polímeros (os resultados obtidos representam a média \pm desvio padrão, $\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 3$).

Elemento		A	B	C	D	E	F	G
As	GF AAS	< 1,06 ^a	< 1,06 ^a	< 1,06 ^a	< 1,06 ^a	1,74 \pm 0,145	< 1,06 ^a	< 1,06 ^a
	1	< 0,461 ^a						
	2	< 0,461 ^a						
	3	< 0,461 ^a						
Ba	ICP-MS	< 1,57 ^a	< 1,57 ^a	31,1 \pm 1,5	< 1,57 ^a	< 1,57 ^a	< 1,57 ^a	1227 \pm 101
	1	< 0,15 ^a	< 0,15 ^a	31,7 \pm 3,4	< 0,15 ^a	< 0,15 ^a	< 0,15 ^a	n.d
	2	< 0,15 ^a	< 0,15 ^a	31,9 \pm 2,8	< 0,15 ^a	n.d	n.d	n.d
	3	< 0,15 ^a	< 0,15 ^a	30,7 \pm 2,6	< 0,15 ^a	< 0,15 ^a	< 0,15 ^a	n.d
Cd	ICP-MS	< 0,002 ^a	< 0,002 ^a	568 \pm 17	< 0,002 ^a	0,270 \pm 0,015	13,9 \pm 1,3*	0,018 \pm 0,008
	1	< 0,47 ^a	< 0,47 ^a	n.d	< 0,47 ^a	< 0,47 ^a	9,68 \pm 1,61*	< 0,47 ^a
	2	< 0,47 ^a	< 0,47 ^a	n.d	< 0,47 ^a	n.d	n.d	< 0,47 ^a
	3	< 0,47 ^a	< 0,47 ^a	n.d	< 0,47 ^a	< 0,47 ^a	10,8 \pm 1,5	< 0,47 ^a
Cr	ICP-MS	1,01 \pm 0,03	2,12 \pm 0,66	60,9 \pm 3,3*	1,09 \pm 0,07	1,46 \pm 0,11	1,06 \pm 0,03	1,54 \pm 0,05
	1	< 1,09 ^a	< 1,09 ^a	53,8 \pm 3,2*	< 1,09 ^a	< 1,09 ^a	< 1,09 ^a	< 1,09 ^a
	2	< 1,09 ^a	< 1,09 ^a	63,8 \pm 3,4**	< 1,09 ^a	n.d	n.d	< 1,09 ^a
	3	< 1,09 ^a	< 1,09 ^a	51,4 \pm 2,7**	< 1,09 ^a	< 1,09 ^a	< 1,09 ^a	< 1,09 ^a

Tabela 9. Continuação

Elemento		A	B	C	D	E	F	G
Pb	ICP-MS	0,113 ± 0,003	0154 ± 0,011	486 ± 32*	0,146 ± 0,014	11,7 ± 1,7*	0,353 ± 0,018	0,179 ± 0,012
	1	< 0,09 ^a	< 0,09 ^a	230 ± 31*	< 0,09 ^a	15 ± 1,6	< 0,09 ^a	< 0,09 ^a
	2	< 0,09 ^a	< 0,09 ^a	227 ± 37*	< 0,09 ^a	n.d	n.d	< 0,09 ^a
	3	< 0,09 ^a	< 0,09 ^a	383 ± 30*	< 0,09 ^a	16 ± 2,0*	< 0,09 ^a	< 0,09 ^a
Sr	ICP-MS	< 0,127 ^a	< 0,127 ^a	1,35 ± 0,12*	< 0,127 ^a	0,377 ± 0,104	4,70 ± 0,30*	0,512 ± 0,033
	1	< 0,30 ^a	< 0,30 ^a	2,92 ± 0,18**	< 0,30 ^a	< 0,30 ^a	5,22 ± 0,13*	< 0,30 ^a
	2	< 0,30 ^a	< 0,30 ^a	2,41 ± 0,13***	< 0,30 ^a	n.d	n.d	< 0,30 ^a
	3	< 0,30 ^a	< 0,30 ^a	3,08 ± 0,25**	< 0,30 ^a	< 0,30 ^a	4,05 ± 0,15**	< 0,30 ^a
Zn	ICP-MS	60,8 ± 3,0*	31,4 ± 2,7	160 ± 12*	6,89 ± 0,91*	220 ± 21	164 ± 29	233 ± 12*
	1	43,7 ± 5,0***	38,9 ± 3,8*	125 ± 20*	9,93 ± 0,83*	209 ± 55	205 ± 30	188 ± 18*
	2	23,1 ± 2,9**	37,0 ± 4,0*	108 ± 18**	10,5 ± 0,90*	n.d	n.d	199 ± 20
	3	28,8 ± 2,8**	25,9 ± 2,5**	166 ± 16**	9,07 ± 1,22	223 ± 31	200 ± 24	104 ± 10

*** Diferença significativa.

^a Limite de detecção.

n.d não determinado.

Com base nos dados da Tabela 9, pode-se verificar que os valores das concentrações dos analitos avaliados neste trabalho por ICP-MS são os valores de referência, que foram comparados com os valores obtidos por LA-ICP-MS nos três diferentes tratamentos (1, 2, 3) das amostras de polímeros e cada tratamento foi comparado entre si, para observar a diferença significativa entre as médias obtidas.

As determinações de As nas amostras após MIC foram realizadas por GF AAS, pois a solução absorvedora era composta por HNO₃ e HCl, sendo que ³⁵Cl mais ⁴⁰Ar resulta em interferência poliatômica sobre ⁷⁵As, na determinação por ICP-MS. Pode-se observar, que para todas as amostras os resultados para As ficaram abaixo do limite de detecção da técnica de GF AAS e LA-ICP-MS. Para Ba, a concentração dos elementos nas amostras são inferiores ao LD, exceto à amostra C, cujos valores obtidos nos três tratamentos estudados não apresentaram diferença significativa com o valor de referência. Também, não foi possível quantificar Ba na amostra G por LA-ICP-MS, em virtude da elevada concentração desse elemento na amostra e pelo fato de que a concentração do último ponto da curva de calibração é cerca de 10 vezes menor do que a concentração obtida por ICP-MS.

O analitos Cd e Pb não foram determinados por LA-ICP-MS na amostra C, pois esses estão presentes em elevada concentração, cerca de 6 vezes mais elevado do que a concentração do último ponto da curva de calibração, mas Cd está presente abaixo do LD para as amostra A, B, D, E e G e as concentrações de Pb também estão abaixo do LD para as amostras A, B, D, F e G. Entretanto, foi possível quantificar o Cd na amostra F, mas para 2 diferentes tratamentos, onde o tratamento 1 diferiu significativamente com o valor de referência (ICP-MS), já o valor de $10,8 \pm 1,5$ do tratamento 3 não apresentou diferença significativa em relação ao valor de $13,9 \pm 1,3$ tido como referência. Como a amostra F não passou pelo processo de cominuição a mesma não foi submetida ao tratamento 2 e por consequência Cd não foi determinado nesse tratamento.

A quantificação de Pb foi realizada apenas na amostra E, onde o tratamento 1 ($15 \pm 1,6$), não apresentou diferença significativa com o valor de referência ($11,7 \pm 1,7$) e com o tratamento 3 (16 ± 2), entretanto o valor do tratamento 3 diferiu significativamente com o valor de referência.

As concentrações de Cr nas amostras A, B, D, E, F e G estão abaixo do LD por LA-ICP-MS, sendo que o LD para essa técnica ficou maior que o LD para ICP-MS. Os valores de concentração para as amostras B, E e F analisadas por

ICP-MS foram $2,12 \pm 0,66 \mu\text{g g}^{-1}$, $1,46 \pm 0,11 \mu\text{g g}^{-1}$ e $1,54 \pm 0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ para Cr, respectivamente. Apenas na amostra C foi detectado Cr, cuja concentração obtidas para o tratamento 1 e 2, foram $53,8 \pm 3,2 \mu\text{g g}^{-1}$ e $63,8 \pm 3,4 \mu\text{g g}^{-1}$, esses não diferiram significativamente com o valor de referência ($60,9 \pm 3,3 \mu\text{g g}^{-1}$), mas diferiram significativamente entre si. Já o tratamento 3 diferiu significativamente com o valor de referência e com o tratamento 2, mas não apresentou diferença significativa quando comparado com o tratamento 1.

A concentração de Sr obtida por LA-ICP-MS nas amostras A, B, D, E e G é inferior ao LD ($0,30 \mu\text{g g}^{-1}$). Para a amostra C, ambos os tratamentos 1, 2 e 3, apresentaram valores estatisticamente diferentes com o valor de referência, e esses também diferiram entre si. No entanto, para a amostra G o valor obtido para o tratamento 1 ($5,22 \pm 0,13 \mu\text{g g}^{-1}$) não apresentou diferença significativa com o valor de referência ($4,70 \pm 0,30 \mu\text{g g}^{-1}$), mas o tratamento 3 mostrou-se estatisticamente diferente do valor de referência. Como essa amostra não foi moída, o tratamento 2 não foi aplicado, ou seja, não foi determinado Sr nessa forma de tratamento para essa amostra.

Cabe destacar que o Zn foi o analito que pôde ser quantificado em todas as amostras e em quase todos os tratamentos das amostras. Na amostra A para os tratamentos 1, 2 e 3, os valores obtidos após a análise por LA-ICP-MS ficaram cerca de duas vezes menores que o valor de referência, dessa maneira, diferindo significativamente com o valor de referência, bem como entre os tratamentos. Isso ocorreu provavelmente por essa amostra possuir pouca pigmentação, desta forma, sendo mais transparente à radiação laser. Pois, para a análise de amostras transparente geralmente é recomendada a utilização de laser com comprimento de ondas menores do que 266 nm ,²⁸ pois dessa maneira irá ocorrer melhor interação da radiação com o material. Além do mais, foi observado que durante a ablação dessa amostra ocorria a formação de um plasma (Figura 36), sendo que isso pode interferir na interação da radiação laser com o material, pois esse plasma acaba absorvendo a radiação laser.³²

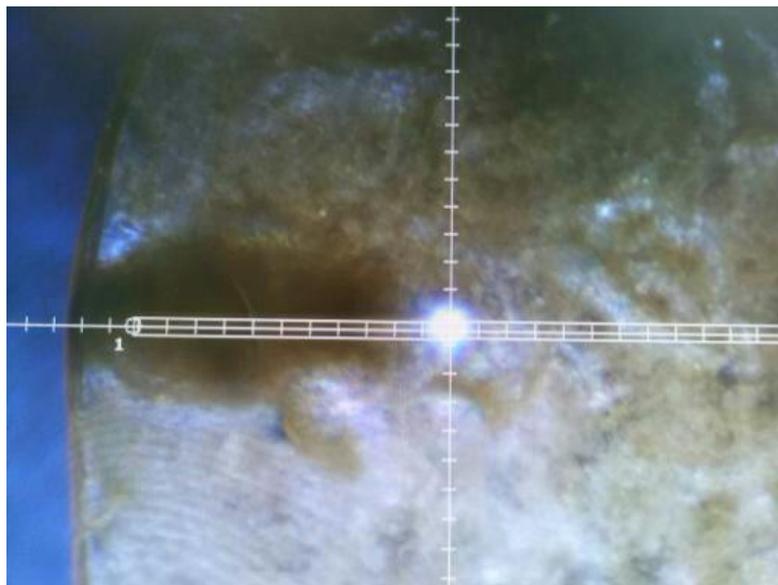


Figura 36. Formação de um plasma na superfície da amostra A.

Para a quantificação de Zn, em relação à amostra B os três tratamentos empregados para o preparo da amostra não diferiram significativamente com o valor de referência, enquanto que para a amostra C, apenas o valor obtido empregando o tratamento 2 diferiu significativamente com o valor de referência. Para a amostra D apenas o valor $9,07 \pm 1,22 \mu\text{g g}^{-1}$ que corresponde ao tratamento 3, não apresentou diferença significativa com o valor de referência ($6,89 \pm 0,91 \mu\text{g g}^{-1}$), no entanto os valores dos tratamentos 1, 2 e 3 não diferiram entre si. Para as amostras E e F, como ambas não passaram pelo tratamento 2 não foi realizada a quantificação de Zn nesse tratamento. No entanto, os valores dos tratamentos 1 e 3 não apresentaram diferença significativa com o valor de referência e entre os valores de cada tratamento. Na amostra G pode-se observar que apenas o valor de $188 \pm 18 \mu\text{g g}^{-1}$, correspondente ao tratamento 1 apresenta diferença estatística do valor de referência ($233 \pm 14 \mu\text{g g}^{-1}$).

Após a avaliação dos resultados, pode-se observar que a amostra não necessita de tratamento (moagem), pois foi verificado que a maioria dos resultados obtidos com o tratamento 3 (amostra sem tratamento- pedaços da amostra foram cortadas de forma a acomodar na câmara de ablação), não apresentaram diferença significativa em relação aos valores de referência (ICP-MS). Isso está de acordo com o trabalho de Resano *et al.*⁴⁹, que também verificou que não é necessário moer a amostra.

Os resultados obtidos com análise direta de sólidos por LA-ICP-MS, foram comparados com os valores obtidos das amostras após MIC e determinação por ICP-MS. Além disso, a exatidão do método proposto foi avaliada através da análise de material de referência (ERM EC680K e ERM EC681K) e teclado de computador em pó (análise por ativação por ativação neutrônica), comparando os valores obtidos por LA-ICP-MS com os valores de referência e informados, utilizando o teste *t-Student* com nível de confiança de 95%.

Com base nos dados da Tabela 10, pode-se observar que no material de referência ERM EC680K os valores obtidos para As, Cd, Cr, Pb e Zn por LA-ICP-MS não diferiram significativamente com os valores de referência, mas para o ERM EC681K os valores obtidos para As e Cd diferiram significativamente dos valores de referência. Para As isso era esperado, pois a sua concentração no ERM é 3 vezes superior ($29,1 \pm 1,8 \mu\text{g g}^{-1}$), que a concentração do último ponto de calibração da curva ($9,12 \mu\text{g g}^{-1}$). Não foi realizada a determinação de Zn no ERM EC681K por LA-ICP-MS, pois sua concentração é cerca de 10 vezes maior que a concentração do último ponto de calibração.

Os analitos As e Pb não foram determinados no teclado por LA-ICP-MS, pois os mesmos não possuíam o valor informado por análise por ativação neutrônica. A concentração de Cd informada no teclado é menor do que $30 \mu\text{g g}^{-1}$ e o valor obtido por LA-ICP-MS foi $12,62 \pm 1,11 \mu\text{g g}^{-1}$. Para Cr o valor informado no material é de $9 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$ e o valor obtido por LA-ICP-MS corresponde a concentração de $10,4 \pm 1,4 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo que para Cr os valores não apresentaram diferença significativa, mas para Zn o valor obtido por LA-ICP-MS difere significativamente do valor informado.

Algumas variações dos resultados podem ter ocorrido pela diferença do teor de carbono entre as amostras e os materiais de referência, ao utilizar normalização dos sinais com ^{13}C , além da diferença de homogeneidade dos CRMs utilizados, pois os mesmos foram apenas prensados. Entretanto, o teclado foi moído e prensado.

Ambos os materiais utilizados para avaliar a exatidão do método proposto para LA-ICP-MS, foram decompostos utilizando MIC e as soluções foram determinadas por ICP-MS. Os resultados estão mostrados na Tabela 10, onde pode-se observar que os valores obtidos para Zn por ICP-MS, diferem significativamente dos valores de referência ou informados. Os valores obtidos são superiores ao esperado, o que pode ser proveniente de contaminação durante o preparo de amostra.

Desta maneira, o procedimento proposto é adequado para a determinação de As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sr e Zn em polímeros por LA-ICP-MS, sendo que a determinação desses elementos é limitada a uma faixa de concentração, como está mostrado na Tabela 7.

Mostrando-se mais adequado para a quantificação de contaminantes em polímero que possuam coloração, além de não necessitar de preparo de amostra, como moagem para a análise por LA-ICP-MS. Entretanto, é observado que quando foi aplicada a normalização do sinal com ^{13}C , os resultados diferiram significativamente com os valores de referência. Isso pode estar relacionado às diferentes concentrações de carbono (item 4.1.3) nas amostras, disco de náilon utilizado para a calibração e materiais de referência. Para melhor elucidar, na Figura 37 podem-se observar os diferentes sinais e suas respectivas intensidades para as amostras estudadas. Para contornar esse problema, para a construção da curva de calibração as intensidades dos sinais dos analitos foram normalizadas pela a intensidade de ^{13}C proveniente do disco de náilon. Para a quantificação dos contaminantes nas amostras a normalização foi realizada com a intensidade do sinal de ^{13}C proveniente de cada amostra, e os resultados obtidos foram satisfatórios. Porém, se for levar em consideração a relação da intensidade de carbono do disco de náilon com cada amostra, a amostra B tem a menor relação de intensidade de sinal normalizado. Desta forma, a concentração obtida por LA-ICP-MS para os elementos é menor do que a concentração na amostra obtida por ICP-MS. Entretanto para as outras amostras a concentração obtida é igual ao valor de referência ou maior, como pode ser observado na Tabela 9.

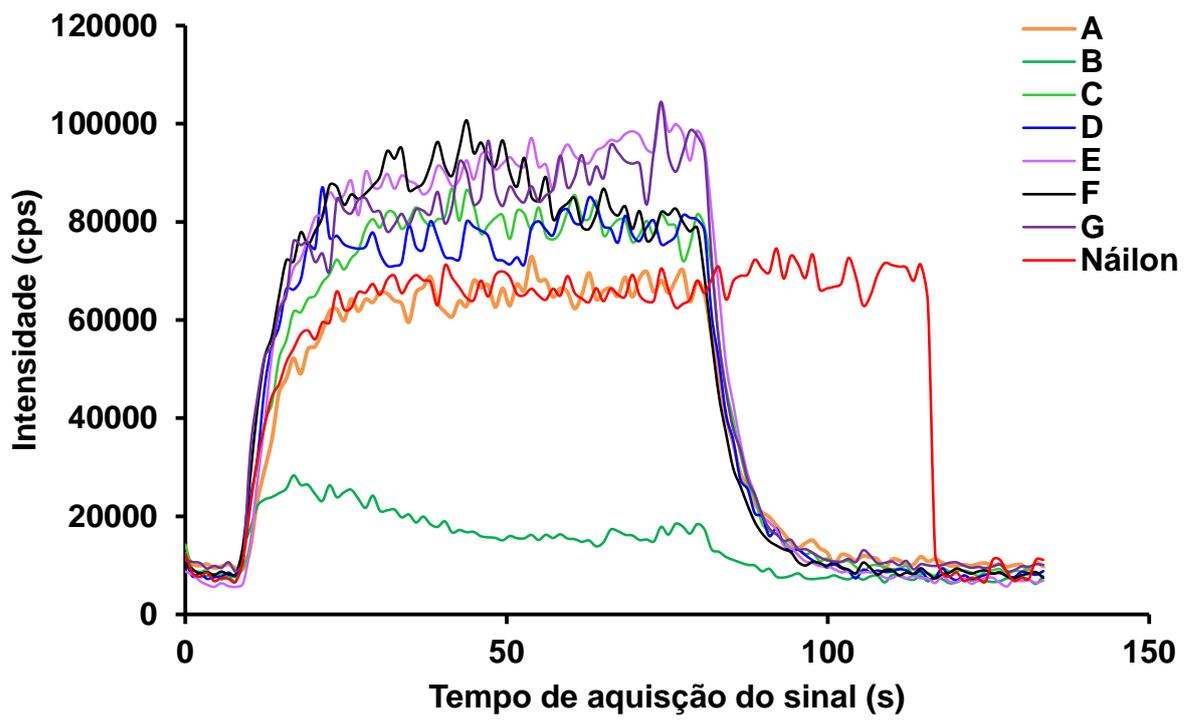


Figura 37. Intensidades dos sinais de carbono para as amostras e o disco de náilon.

Tabela 10. Resultados obtidos por LA-ICP-MS e ICP- MS para os materiais de referência certificados de amostras poliméricas (n = 3).

Elemento	ERM EC 680 K ($\mu\text{g g}^{-1}$)			ERM EC 681 K ($\mu\text{g g}^{-1}$)			Teclado ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Certificado	Determinado	Determinado	Certificado	Determinado	Determinado	Informado	Determinado	Determinado
		LA-ICP-MS	ICP-MS		LA-ICP-MS	ICP-MS		LA-ICP-MS	ICP-MS
As	$4,1 \pm 0,5$	$3,74 \pm 0,25$	$4,13 \pm 0,15^a$	$29,1 \pm 1,8$	$13,67 \pm 0,93$	$29 \pm 1,7^a$	n.i	n.d	n.d
Cd	$19,6 \pm 1,4$	$18,7 \pm 4,02$	$19,7 \pm 1,05$	137 ± 4	$94,6 \pm 9,11$	$150 \pm 1,8$	$< 30^*$	$12,62 \pm 1,11$	$19,15 \pm 0,26$
Cr	$20,2 \pm 1,1$	$19,2 \pm 0,92$	$17,13 \pm 2,2$	100 ± 5	$100 \pm 10,0$	n.d	$9 \pm 1^*$	$10,4 \pm 1,04$	$10,6 \pm 1,28$
Pb	$13,6 \pm 0,5$	$15,3 \pm 0,55$	$13,9 \pm 1,6$	98 ± 6	$103 \pm 2,02$	$95 \pm 2,43$	n.i	n.d	n.d
Zn	$137 \pm 20^*$	$104 \pm 7,07$	179 ± 8	$1250 \pm 70^*$	n.d	n.d	$260 \pm 8^*$	189 ± 21	333 ± 21

* Concentração informada

n.i. valor não informado

n.d valor não determinado

^aGF AAS

5 CONCLUSÕES

O objetivo desse trabalho foi apresentar um novo método de calibração utilizando disco de náilon, por ser uma matriz polimérica semelhante as amostras avaliadas, o mesmo foi utilizado como suporte para a deposição de solução de referência contendo os analitos As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sr e Zn para posterior calibração por LA-ICP-MS. De acordo com os resultados obtidos, este procedimento demonstrou-se adequado para tal finalidade.

O ^{13}C foi avaliado para ser utilizado como padrão interno na calibração. Com o uso do carbono, foi verificado uma melhora na precisão e exatidão dos resultados obtidos, além de corrigir os efeitos relacionados com a quantidade de material ablado, resultando em melhores coeficientes de correlação nas curvas de calibração.

Para verificar a necessidade de um tratamento das amostras antes da análise, as mesmas foram moídas, compactadas e aquecidas; moídas e compactadas e analisadas sem tratamento. Foi observado uma melhora na precisão e exatidão dos resultados quando as amostras não foram tratadas, pois foi observado que não ocorre a liberação de partículas na ablação, ao contrário do que acontece com a amostra moída, compactada e aquecida. Isso faz com que ocorra perdas na precisão e exatidão da análise. Assim, pode-se concluir que não é necessário a moagem das amostras para a análise por LA-ICP-MS.

Para o procedimento proposto, os limites de detecção ficaram cerca de 2 a 400 vezes superiores aos obtidos por ICP-MS com nebulização pneumática para a introdução das amostras decompostas. Isso ocorre devido a maior massa de amostra utilizada na decomposição. Entretanto, o método proposto tem melhor desempenho, e não é necessário o preparo da amostra, uma vez que a etapa de moagem não é necessária, podendo-se realizar análise direta da amostra.

Outras vantagens da estratégia de calibração desenvolvida, foi a de não utilizar materiais de referência para a calibração, pois normalmente há poucos materiais disponíveis, além de poucos elementos certificados e a faixa de

concentração geralmente é limitada para a calibração. Além disso, a utilização de soluções de referência aquosas depositadas sobre o suporte de náilon é uma forma simples e rápida de calibração.

Portanto, o método desenvolvido foi adequado para a finalidade requerida, não necessitando do preparo de amostra, abrangendo uma ampla faixa de calibração e obtendo resultados satisfatórios para a quantificação de sete elementos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Blass, A. *Processamento de Polímeros*, 2ª ed., UFSC, Florianópolis, 1988, 313 p.
2. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Regulamento técnico Mercosul sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a estar em contato com alimentos disponível em:
<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Alimentos/Assuntos+de+Interesse/Embalagens>; acessado em 20 de agosto de 2015.
3. Comun, G. M., *Reglamento tecnico sobre envases y equipamientos plasticos en contato con alimentos*, Asunción, 1993.
4. Moraes, D. P., Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Mesko, M. F., Dressler, V. L., Paniz, J. N. G., Knapp, G., Flores, E. M. M. Evaluation of sample preparation methods for elastomer digestion for further halogens determination, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397 (2010) 563-570.
5. Perring, L., Alonso, M. I., Andrey, D., Bourqui, B., Zbinden, P. An evaluation of analytical techniques for determination of lead, cadmium, chromium, and mercury in food-packaging materials, *Fresenius Journal Analytical Chemistry* 370 (2001) 76-81.
6. Crompton, T. R. *Determination of additives in polymers and rubbers*, 1st ed., Rapra Technology: Shawbury, UK, 2007, pp. 1-437.
7. Crompton, T. R. *Polymer reference book*, Rapra Techonology: Shawbury, UK, 2006, pp. 1-724
8. Kingston, H. M. S.; Haswell, S. J. *Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and application*. ACS: Washington, 1997, pp. 55-222, 401-422
9. Knapp, G. Routes to powerful methods of elemental trace analysis in environmental materials, *Fresenius Journal Analytical Chemistry* 317 (1984) 213-219.
10. Gray, A. L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry, *Analyst* 110 (1985) 551-556.
11. Montaser, A. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, 1998, 1004 p.
12. Russo, R. E., Mao, X. L., Borisov, O. V. Laser ablation sampling, *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 17 (1998) 461-469.
13. Russo, R. E., Mao, X. L., Liu, H. C., Gonzalez, J., Mao, S. S. Laser ablation in analytical chemistry - a review, *Talanta* 57 (2002) 425-451.

14. S., B. J. Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications, Wiley, 2009, 496 p.
15. Miliszkiewicz, N., Walas, S., Tobiasz, A. Current approaches to calibration of LA-ICP-MS analysis, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 327-338.
16. Gunther, D., Hattendorf, B. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 24 (2005) 255-265.
17. Feldmann, J., Kindness, A., Ek, P. Laser ablation of soft tissue using a cryogenically cooled ablation cell, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002) 813-818.
18. Caumette, G., Ouypornkochagorn, S., Scrimgeour, C. M., Raab, A., Feldmann, J. Monitoring the Arsenic and Iodine Exposure of Seaweed-Eating North Ronaldsay Sheep from the Gestational and Suckling Periods to Adulthood by Using Horns as a Dietary Archive, *Environmental Science & Technology* 41 (2007) 2673-2679.
19. Santos, M. C., Wagner, M., Wu, B., Scheider, J., Oehlmann, J., Cadore, S., Becker, J. S. Biomonitoring of metal contamination in a marine prosobranch snail (*Nassarius reticulatus*) by imaging laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), *Talanta* 80 (2009) 428-433.
20. Becker, J. S., Dietrich, R. C., Matusch, A., Pozebon, D., Dressler, V. L. Quantitative images of metals in plant tissues measured by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 1248-1252.
21. Dressler, V. L., Pozebon, D., Mesko, M. F., Matusch, A., Kumtabtim, U., Wu, B., Becker, J. S. Biomonitoring of essential and toxic metals in single hair using on-line solution-based calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta* 82 (2010) 1770-1777.
22. Dobney, A. M., Mank, A. J. G., Grobecker, K. H., Conneely, P., de Koster, C. G. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry as a tool for studying heterogeneity within polymers, *Analytica Chimica Acta* 423 (2000) 9-19.
23. Stehrer, T., Heitz, J., Pedarnig, J. D., Huber, N., Aeschlimann, B., Guenther, D., Scherndl, H., Linsmeyer, T., Wolfmeir, H., Arenholz, E. LA-ICP-MS analysis of waste polymer materials, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 398 (2010) 415-424.
24. Silfvast, W. T. Laser Fundamentals, 2nd ed., Cambridge University Press, UK 2008, 674 p.
25. Fowles, G. R. Introduction to Modern Optics, 2nd ed., New York, USA 1975, 323 p.
26. Young, M. Óptica e Lasers, Editora da Universidade São Paulo, São Paulo, Brasil 1998, 448 p.

27. Ohata, M., Tabersky, D., Glaus, R., Koch, J., Hattendorf, B., Gunther, D. Comparison of 795 nm and 265 nm femtosecond and 193 nm nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the quantitative multi-element analysis of glass materials, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2014).
28. Koch, J., Guenther, D. Review of the State-of-the-Art of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Applied Spectroscopy* 65 (2011) 155A-162A.
29. Guillong, M., Horn, I., Gunther, D. A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd : YAG laser for laser ablation ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (2003) 1224-1230.
30. Meyers, R. A. Encyclopedia of Analytical Chemistry - Applications, Theory and Instrumentation, Wiley, 2010, 14484 p.
31. Durrant, S. F. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 1385-1403.
32. Darke, S. A., Tyson, J. F. Interaction of laser radiation with solid materials and its significance to analytical spectrometry. A review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 8 (1993) 145-209.
33. Russo, R. E., Mao, X., Gonzalez, J. J., Yoo, J. Femtosecond vs. nanosecond laser pulse duration for laser ablation chemical analysis, *Spectroscopy* 28 (2013) 1-6.
34. Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., von Alvensleben, F., Tünnermann, A. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Applied. Physics. A* 63 (1996) 109-115.
35. Becker, J. S., Matusch, A., Palm, C., Salber, D., Morton, K. A., Becker, S. Bioimaging of metals in brain tissue by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and metallomics, *Metallomics* 2 (2010) 104-111.
36. Pozebon, D., Scheffler, G. L., Dressler, V. L., Nunes, M. A. G. Review of the applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of biological samples, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 2204-2228.
37. Guillong, M., Gunther, D. Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002) 831-837.
38. Frick, D. A., Giesen, C., Hemmerle, T., Bodenmiller, B., Gunther, D. An internal standardisation strategy for quantitative immunoassay tissue imaging using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 254-259.

39. Longerich, H. P., Jackson, S. E., Gunther, D. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11 (1996) 899-904.
40. Pickhardt, C., Becker, J. S., Dietze, H. J. A new strategy of solution calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for multielement trace analysis of geological samples, *Fresenius Journal Analytical Chemistry* 368 (2000) 173-181.
41. Kroslakova, I., Guenther, D. Elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 22 (2007) 51-62.
42. Bonta, M., Lohninger, H., Marchetti-Deschmann, M., Limbeck, A. Application of gold thin-films for internal standardization in LA-ICP-MS imaging experiments, *Analyst* 139 (2014) 1521-1531.
43. Becker, J. S., Zoriy, M. V., Pickhardt, C., Palomero-Gallagher, N., Zilles, K. Imaging of copper, zinc, and other elements in thin section of human brain samples (Hippocampus) by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 77 (2005) 3208-3216.
44. Craig, C. A., Jarvis, K. E., Clarke, L. J. An assessment of calibration strategies for the quantitative and semi-quantitative analysis of calcium carbonate matrices by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 1001-1008.
45. Nunes, M. A. G., Voss, M., Corazza, G., Flores, E. M. M., Dressler, V. L. External calibration strategy for trace element quantification in botanical samples by LA-ICP-MS using filter paper, *Analytica Chimica Acta* 905 (2016) 51-57.
46. Nunes, M. A. G., Avaliação da calibração em LA-ICP-MS usando papel filtro para análise de plantas. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2015.
47. Frick, D. A., Guenther, D. Fundamental studies on the ablation behaviour of carbon in LA-ICP-MS with respect to the suitability as internal standard, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 1294-1303.
48. Gholap, D. S., Izmer, A., De Samber, B., van Elteren, J. T., Šelih, V. S., Evens, R., De Schampelaere, K., Janssen, C., Balcaen, L., Lindemann, I., Vincze, L., Vanhaecke, F. Comparison of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and micro-X-ray fluorescence spectrometry for elemental imaging in *Daphnia magna*, *Analytica Chimica Acta* 664 (2010) 19-26.

49. Resano, M., Garcia-Ruiz, E., Vanhaecke, F. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the multi-element analysis of polymers, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 1472-1481.
50. Todoli, J. L., Mermet, J. M. Study of polymer ablation products obtained by ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 1645-1656.
51. Pearce, N. J. G., Perkins, W. T., Westgate, J. A., Gorton, M. P., Jackson, S. E., Neal, C. R., Chenery, S. P. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials, *Geostandards Newsletter the Journal of Geostandards and Geoanalysis* 21 (1997) 115-144.
52. Lippert, T. Laser Application of Polymers *Advances in Polymer Science* (2004) 196.
53. Leme, F. O., Godoi, Q., Kiyataka, P. H. M., Santos, D., Jr., Agnelli, J. A. M., Krug, F. J. Effect of pulse repetition rate and number of pulses in the analysis of polypropylene and high density polyethylene by nanosecond infrared laser induced breakdown spectroscopy, *Applied Surface Science* 258 (2012) 3598-3603.
54. Hemmerlin, M., Mermet, J. M. Determination of elements in polymers by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Effect of the laser beam wavelength, energy and masking on the ablation threshold and efficiency, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 51 (1996) 579-589.
55. Hemmerlin, M., Mermet, J. M. Determination of additives in PVC material by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 52 (1997) 421-430.
56. Simons, C., Hanning, S., Wegner, A., Mans, C., Janssen, A., Kreyenschmidt, M., Broekaert, J. A. C. Comparative study on the homogeneity of polymeric calibration materials using LA-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1038-1041.
57. Kempenaers, L., Bings, N. H., Jeffries, T. E., Vekemans, B., Janssens, K. The use of LA-ICP-MS for the characterization of the micro-heterogeneity of heavy metals in BCR CRM 680, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16 (2001) 1006-1011.
58. Halicz, L., Gunther, D. Quantitative analysis of silicates using LA-ICP-MS with liquid calibration, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (2004) 1539-1545.
59. Hemmerlin, M., Mermet, J. M. Effect of the chemical form of the additives in poly(vinyl chloride) and poly(ethylene) materials on laser ablation efficiency using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 52 (1997) 1687-1694.
60. Wolf, R. E., Thomas, C., Bohlke, A. Analytical determination of metals in industrial polymers by laser ablation ICP-MS, *Applied Surface Science* 127 (1998) 299-303.

61. Marshall, J., Franks, J., Abell, I., Tye, C. Determination of trace-elements in solid plastic materials by laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 6 (1991) 145-150.
62. Pereira, J. S. F., Knorr, C. L., Pereira, L. S. F., Moraes, D. P., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Knapp, G. Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICPMS and ICPOES, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (2011) 1849-1857.
63. Kuhn, H. R., Guillong, M., Gunther, D. Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378 (2004) 1069-1074.
64. Aeschliman, D. B., Bajic, S. J., Baldwin, D. P., Houk, R. S. High-speed digital photographic study of an inductively coupled plasma during laser ablation: comparison of dried solution aerosols from a microconcentric nebulizer and solid particles from laser ablation, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (2003) 1008-1014.
65. Guillong, M., Kuhn, H. R., Gunther, D. Application of a particle separation device to reduce inductively coupled plasma-enhanced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 58 (2003) 211-220.
66. Tanner, M., Guenther, D. Short transient signals, a challenge for inductively coupled plasma mass spectrometry, a review, *Analytica Chimica Acta* 633 (2009) 19-28.
67. Mateo, M. P., Garcia, C. C., Hergenroder, R. Depth analysis of polymer-coated steel samples using near-infrared femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 79 (2007) 4908-4914.
68. Do, T. M., Hsieh, H. F., Chang, W. C., Chang, E. E., Wang, C. F. Analysis of liquid samples using dried-droplet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 66 (2011) 610-618.
69. Horlick, G., Tan, S. H., Vaughan, M. A., Rose, C. A. The effect of plasma operating parameters on analyte signals in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 40 (1985) 1555-1572.
70. Vaughan, M. A., Horlick, G. Oxide, hydroxide, and doubly charged analyte species in inductively coupled plasma/mass spectrometry, *Applied Spectroscopy* 40 (1986) 434-444.
71. Hattendorf, B., Latkoczy, C., Gunther, D. Laser ablation-ICPMS, *Analytical Chemistry* 75 (2003) 341A-347A.
72. Bonta, M., Lohninger, H., Laszlo, V., Hegedus, B., Limbeck, A. Quantitative LA-ICP-MS imaging of platinum in chemotherapy treated human malignant pleural

- mesothelioma samples using printed patterns as standard, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 2159-2167.
73. Gunther, D., Frischknecht, R., Heinrich, C. A., Kahlert, H.-J. Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm Excimer Laser for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Microanalysis of Geological Materials, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 939-944.
74. Gonzalez, J. J., Fernandez, A., Oropeza, D., Mao, X., Russo, R. E. Femtosecond laser ablation: Experimental study of the repetition rate influence on inductively coupled plasma mass spectrometry performance, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 277-286.
75. Gonzalez, J., Mao, X. L., Roy, J., Mao, S. S., Russo, R. E. Comparison of 193, 213 and 266 nm laser ablation ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002) 1108-1113.
76. Miller, J. N., Miller, J. C. Statistics and chemometrics for analytical chemistry, 5th ed., Pearson, 2005, 285 p.
77. Durrant, S. F. Multielemental analysis of environmental matrices by laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry, *Analyst* 117 (1992) 1585-1592.
78. Kumtabtim, U., Siripinyanond, A., Auray-Blais, C., Ntwari, A., Becker, J. S. Analysis of trace metals in single droplet of urine by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry* 307 (2011) 174-181.
79. Gomes, M. S., Schenk, E. R., Santos, D., Jr., Krug, F. J., Almirall, J. R., Laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry for analysis of pellets of plant materials, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 94-95 (2014) 27-33.
80. de Carvalho, G. G. A., Santos Jr, D., da Silva Gomes, M., Nunes, . C., Guerra, M. B. B., Krug, F. J. Influence of particle size distribution on the analysis of pellets of plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2015), IN PRESS.