

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Vinicius Machado Neves

**INVESTIGAÇÃO DA HIDROXIAPATITA COMO MATRIZ  
SUPORTE EM ANÁLISE MULTIELEMENTAR POR LA-ICP-MS**

Santa Maria, RS  
2022

Vinicius Machado Neves

**INVESTIGAÇÃO DA HIDROXIAPATITA COMO MATRIZ SUPORTE EM  
ANÁLISE MULTIELEMENTAR POR LA-ICP-MS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler

Santa Maria, RS  
2022

Neves, Vinicius Machado  
INVESTIGAÇÃO DA HIDROXIAPATITA COMO MATRIZ SUPORTE EM  
ANÁLISE MULTIELEMENTAR POR LA-ICP-MS / Vinicius Machado  
Neves.- 2022.  
98 p.; 30 cm

Orientador: Valderi Luiz Dressler  
Coorientador: Edson Irineu Müller  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2022

1. Ablação a laser-espectrometria de massa com plasma  
indutivamente acoplado 2. Hidroxiapatita de cálcio 3.  
Determinação multielementar 4. Análise de sólidos 5.  
Padrão interno I. Dressler, Valderi Luiz II. Müller,  
Edson Irineu III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, VINICIUS MACHADO NEVES, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

**Vinicius Machado Neves**

**INVESTIGAÇÃO DA HIDROXIAPATITA COMO MATRIZ SUORTE EM  
ANÁLISE MULTIELEMENTAR POR LA-ICP-MS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial  
para a obtenção do título de **Doutor em Ciências**.

Aprovada em 31 de outubro de 2022:

---

**Valderi Luiz Dressler, Dr. (UFSM)**  
**(Presidente/Orientador)**

---

**Cezar Augusto Bizzi, Dr. (UFSM)**

---

**Dirce Pozebon, Dra. (UFRGS)**

---

**Edenir Rodrigues Pereira Filho, Dr. (UFSCar)**

---

**Matheus Augusto Gonçalves Nunes, Dr. (Corsan)**

Santa Maria, RS  
2022

## 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 deste trabalho.

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** pelo incentivo à pesquisa e pelo auxílio financeiro.

Ao **Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler**, pela orientação, pela amizade e pelo exemplo profissional, além do acompanhamento das atividades desempenhadas na elaboração deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Cezar Augusto Bizzi**, a **Profa. Dra. Dirce Pozebon**, ao **Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho** e ao **Dr. Matheus Augusto Gonçalves Nunes**, pela participação na banca examinadora desta tese e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos **Professores** e aos **colegas** do LAQIA, pelo convívio, amizade e contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Ademir** da secretaria do PPGQ, pela disponibilidade e atenção.

À minha família e amigos pelo apoio durante este período.

*“O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são.”*  
Aristóteles

## RESUMO

### INVESTIGAÇÃO DA HIDROXIAPATITA COMO MATRIZ SUPORTE EM ANÁLISE MULTIELEMENTAR POR LA-ICP-MS

AUTOR: Vinicius Machado Neves  
ORIENTADOR: Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler

Na presente pesquisa foi investigada a aplicabilidade da hidroxiapatita de cálcio (HA) como matriz suporte para a análise multielementar por ablação a laser-espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS). Para esse propósito, foram preparadas pastilhas de HA fortificadas com  $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$  de Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V e Zn e avaliados os seguintes parâmetros operacionais do sistema de LA-ICP-MS: a energia, o diâmetro e a velocidade de varredura do feixe de radiação laser, além da vazão do gás carreador. Visando uma determinação multielementar, foram escolhidos 80% de energia,  $150 \mu\text{m}$  de diâmetro do feixe,  $150 \mu\text{m s}^{-1}$  de velocidade de varredura e  $1,15 \text{ L min}^{-1}$  de vazão do gás carreador (argônio), condições que levaram à obtenção de resultados satisfatórios, em relação sinal/ruído, para o maior número de elementos investigados. Considerando-se que a interação do laser difere para cada matriz sólida analisada, foram avaliados padrões internos (PI) para corrigir as possíveis interferências não espectrais da técnica. Os elementos escolhidos para essa finalidade foram Ca e P, presentes naturalmente na HA, e Au, Ga, Ge, In, Ir, Rh e Sc, adicionados à amostra sólida de modo a obter  $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$  desses elementos. As curvas de calibração abrangeram a faixa de concentração de  $0,25$  a  $10,0 \mu\text{g g}^{-1}$  dos analitos, sendo obtidas curvas lineares, com  $R^2$  superior a  $0,99$ , para 17 elementos mediante a padronização interna. Os limites de quantificação (LOQ) variaram entre  $25 \text{ ng g}^{-1}$  (para  $^{205}\text{Tl}/^{193}\text{Ir}$ ) e  $4,76 \mu\text{g g}^{-1}$  (para  $^{60}\text{Ni}/^{193}\text{Ir}$ ). A aplicação do método foi verificada para fertilizante, riolito e granito, amostras com matrizes predominantemente inorgânica. Os resultados obtidos foram comparados com valores de referência, sendo viável a determinação de As, Ba, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, U e V em fertilizante, As, Bi, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Rb, Tl e U em riolito e Ba, Bi, Co, Li, Pb, Rb, Sn, Tl e U em granito, com concordâncias entre 75 e 120% em relação aos valores de referência. O PI mais efetivo para cada analito variou de acordo com a matriz da amostra. Entre os elementos testados como PI, 8 deles mostraram-se viáveis para a finalidade, sendo eles o Au, Ca, Ga, In, Ir, P, Rh e Sc.

**Palavras-chave:** Ablação a laser-espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, hidroxiapatita de cálcio, determinação multielementar, análise de sólidos, padrão interno.

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF HYDROXYAPATITE AS A SUPPORT MATRIX MULTI-ELEMENTAL ANALYSIS BY LA-ICP-MS

AUTHOR: Vinicius Machado Neves, M.Sc.  
ADVISOR: Prof. Valderi Luiz Dressler, Ph.D.

This study investigated the applicability of calcium hydroxyapatite (HA) as a support matrix for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) multi-element quantitative analysis. HA pellets were prepared and fortified with  $5.0 \mu\text{g g}^{-1}$  of Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V and Zn. The following operating parameters of the LA-ICP-MS system were optimized: energy, laser beam diameter and scanning rate, as well as carrier gas flow rate. Aiming a multi-element quantification, the best analysis conditions were: 80% energy, laser beam diameter of  $150 \mu\text{m}$ , scanning rate of  $150 \mu\text{m s}^{-1}$  and carrier gas (Ar) flow rate of  $1.15 \text{ L min}^{-1}$ , since this arrangement showed feasible results regarding signal/noise ratio for the largest number of elements. Considering that the laser interaction depends on the composition of the sample matrix, internal standards (IS) were evaluated in order to correct possible non-spectral interferences. For this purpose, the following elements were chosen: Ca and P, naturally present in HA, and Au, Ga, Ge, In, Ir, Rh and Sc, fortified to  $5.0 \mu\text{g g}^{-1}$ . Calibration curves ranged from  $0.25$  to  $10.0 \mu\text{g g}^{-1}$  for each analyte, and were linear, with  $R^2$  superior to 0.99 for 17 elements, for 8 elements used as IS. The quantification limits varied from  $25 \text{ ng g}^{-1}$  for  $^{205}\text{Tl}/^{193}\text{Ir}$  to  $4,76 \mu\text{g g}^{-1}$  for  $^{60}\text{Ni}/^{193}\text{Ir}$ . The method was applied to fertilizers, rhyolite and granite, which are inorganic matrices. The obtained results were compared to reference values. Quantitative analyses of As, Ba, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, U and V were achieved in fertilizers; As, Bi, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Rb, Tl and U in rhyolite; and Ba, Bi, Co, Li, Pb, Rb, Sn, Tl and U in granite, with concordance ranging from 75 to 120% in relation the reference values. The applicability of the IS depends on the analyte and sample matrix characteristics.

**Keywords:** Laser ablation-inductively couple plasma-mass spectrometry, calcium hydroxyapatite, multi-element quantitative-analysis, solid analysis, internal standard.



## LISTA DE TABELAS

TABELA 01-	Condições operacionais do sistema de LA.....	27
TABELA 02-	Condições operacionais do equipamento de ICP-MS.....	28
TABELA 03-	Condições operacionais do equipamento de ICP OES.....	29
TABELA 04-	Parâmetros da curva de calibração obtida através da análise de pastilhas de HA por LA-ICP-MS (n = 3).....	61
TABELA 05-	Concentrações dos elementos determinadas por ICP OES na análise da HA (n = 3).....	70
TABELA 06-	Resultados da análise de fertilizante (NIST 695 - <i>Trace elements in multi-nutrient fertilizer</i> ) por LA-ICP-MS. A HA foi usada como matriz na preparação dos padrões de calibração (n = 3).....	74
TABELA 07-	Resultados da análise de riolito (GSJ-JR-2 <i>Ryolite</i> ) por LA-ICP-MS. A HA foi usada como matriz na preparação dos padrões de calibração (n = 3).....	80
TABELA 08-	Resultados da análise de granito (GSJ-JG-2 <i>Granite</i> ) por LA-ICP-MS. A HA foi usada como matriz na preparação dos padrões de calibração (n = 3).....	85

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01-	Sinais dos isótopos dos elementos nas pastilhas de HA e de fertilizante contendo $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$ de Au, Ga, Ge, In, Ir e Sc, na análise por LA-ICP-MS.....	36
FIGURA 02-	Razão sinal do analito/sinal do PI na pastilha de fertilizante contendo $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$ de Au, Ga, Ge, In, Ir, Rh e SC analisada por LA-ICP-MS.....	38
FIGURA 03-	Análise da pastilha de HA contendo $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$ dos elementos por LA-ICP-MS.....	40
FIGURA 04-	Efeito da energia da radiação do feixe do laser (%) nas intensidades dos sinais dos elementos na análise da pastilha de HA contendo $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$ dos analitos ( $n = 3$ ).....	41
FIGURA 05-	Efeito da vazão do gás carreador ( $\text{L min}^{-1}$ ) nas intensidades dos sinais dos elementos na análise da pastilha de HA contendo $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$ dos elementos ( $n = 3$ ).....	46
FIGURA 06-	Efeito do diâmetro do feixe do laser ( $\mu\text{m}$ ) nas intensidades dos sinais dos elementos na análise da pastilha de HA contendo $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$ dos elementos ( $n = 3$ ).....	51
FIGURA 07-	Efeito da velocidade de varredura da amostra ( $\mu\text{m s}^{-1}$ ) nas intensidades dos sinais dos elementos na análise da pastilha de HA contendo $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$ dos elementos ( $n = 3$ ).....	56
FIGURA 08-	Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) do método em que HA é usada como matriz suporte no preparo de padrões na análise por LA-ICP-MS.....	72
FIGURA 09-	Resultados da análise do CRM NIST 695 ( <i>Trace elements in multi-nutrient fertilizer</i> ) por LA-ICP-MS. A HA foi usada como matriz na preparação dos padrões de calibração ( $n = 3$ ). Os isótopos citados no eixo X foram usados na padronização interna (■ valor de referência).....	78
FIGURA 10-	Resultados da análise do riolito (GSJ-JR-2 <i>Ryolite</i> ) por LA-ICP-MS. A HA foi usada como matriz na preparação dos padrões de	

calibração (n = 3). Os isótopos citados no eixo X foram usados na padronização interna ( valor de referência)..... 84

FIGURA 11-

Resultados da análise do granito (GSJ-JG-2 *Granite*) por LA-ICP-MS. A HA foi usada como matriz na preparação dos padrões de calibração (n = 3). Os isótopos citados no eixo X foram usados na padronização interna ( valor de referência)..... 89

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>16</b>
2.1	ABLAÇÃO A LASER-ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO.....	16
2.2	HIDROXIAPATITA DE CÁLCIO.....	19
2.3	FERTILIZANTE.....	21
2.4	RIOLITO.....	24
2.5	GRANITO.....	25
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
3.1	INSTRUMENTAÇÃO.....	27
3.2	REAGENTES.....	29
3.3	PROCEDIMENTOS .....	30
<b>3.3.1</b>	<b>Preparo dos padrões.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Preparo das amostras.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Avaliações do sistema de LA-ICP-MS.....</b>	<b>31</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Avaliação da curva de calibração.....</b>	<b>31</b>
<b>3.3.5</b>	<b>Pureza da hidroxiapatita de cálcio.....</b>	<b>32</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>33</b>
4.1	AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO PADRÃO INTERNO	33
4.2	AVALIAÇÃO DO PREPARO DOS PADRÕES DE HIDROXIAPATITA DE CÁLCIO.....	39
4.3	AVALIAÇÃO DA ENERGIA DO FEIXE DO LASER.....	40
4.4	AVALIAÇÃO DA VAZÃO DO GÁS CARREADOR.....	45
4.5	TAMANHO DO DIÂMETRO DO FEIXE DO LASER.....	50
4.6	VELOCIDADE DE VARREDURA DA AMOSTRA.....	55
4.7	PARÂMETROS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	60
4.8	APLICAÇÕES DA METODOLOGIA PROPOSTA.....	71
<b>4.8.1</b>	<b>Fertilizante.....</b>	<b>72</b>
<b>4.8.2</b>	<b>Riolito.....</b>	<b>79</b>
<b>4.8.3</b>	<b>Granito.....</b>	<b>84</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>90</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>92</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A análise elementar é fundamental para determinar a concentração de constituintes e contaminantes em materiais de origens diversas: biológicas, botânicas, geológicas, ambientais e outras (KRUG e ROCHA, 2016; CHEN *et al.*, 2022). As técnicas analíticas de espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) têm sido amplamente utilizadas para essa finalidade (SNEDDON *et al.*, 2006; KRUG e ROCHA, 2016; CHEN *et al.*, 2022). A decisão sobre qual técnica empregar está relacionada à matriz da amostra, limite de quantificação (LOQ), tempo de análise, número de elementos a serem determinados e custo (SNEDDON *et al.*, 2006; BARIN *et al.*, 2016; RAJPUT e TRIVEDI, 2022). As técnicas de ICP OES e ICP-MS, ao contrário da F AAS e GF AAS, possuem capacidade de determinação multielementar. Sendo, a ICP-MS a que quantifica concentrações mais baixas dos analitos. A ICP-MS propicia a análise de amostras líquidas, gasosas e sólidas (MONTASER e GOLIGHTLY, 1998; BARIN *et al.*, 2016).

A análise direta de amostras sólidas reduz o tempo de análise, o uso de reagentes, a contaminação e a perda de analitos, pois, elimina algumas etapas do preparo das amostras, sendo almejada, principalmente, para amostras de difícil decomposição (VOSS *et al.*, 2017; NEVES *et al.*, 2018; QIAO *et al.*, 2020). A técnica de ablação a laser (LA) é um sistema de introdução de amostras, que, quando acoplado a ICP-MS, permite que vapores e partículas das amostras cheguem ao plasma através da ablação da superfície das mesmas (DURRANT, 1999). O número de aplicações da LA-ICP-MS em diferentes campos da ciência aumentou consideravelmente nas duas últimas décadas, pois a técnica une a alta sensibilidade da ICP-MS, com a resolução espacial (micrométrica ou até nanométrica) e análise direta, possibilitadas pelas LA (DURRANT, 1999; POZEBON *et al.*, 2017; AMAIS *et al.*, 2021). Embora o número de aplicações da LA-ICP-MS tenha crescido, essa técnica ainda está limitada a interferências causadas pelo processo de ablação, que dificultam a análise quantitativa (BONTA *et al.*, 2017; POZEBON *et al.*, 2017; NEVES *et al.*, 2018).

Como a interação da radiação laser com a amostra varia para cada matriz que constitui a mesma, a análise quantitativa por LA-ICP-MS requer que os padrões utilizados para a calibração sejam vaporizados similarmente às amostras (DURRANT, 1999; NEVES *et al.*, 2018). Isto porque os processos de ablação, vaporização, carreamento de vapores e partículas ao ICP-MS, e ionização no ICP influenciam diretamente no sinal analítico gerado (VOSS *et al.*, 2017; NEVES *et al.*, 2018). Para reduzir as interferências causadas pela diferente ablação e pelo fracionamento elementar, algumas estratégias de calibração têm sido desenvolvidas, proporcionando uma análise rápida, com mínimo manuseio da amostra e boa exatidão e precisão dos resultados na análise por LA-ICP-MS (DURRANT, 1999; POZEBON *et al.*, 2017; AMAIS *et al.*, 2021).

Dentre as estratégias de calibração na análise quantitativa por LA-ICP-MS, estão o uso de material de referência certificado (CRM) e o preparo de padrões com matriz similar àquela da amostra, combinados com padronização interna mediante padrão interno (PI) adequado para a correção de interferências não espectrais, sendo o PI um elemento presente naturalmente na amostra, ou adicionado a esta (PESSÔA *et al.*, 2017; VOSS *et al.*, 2017; CHACÓN-MADRI e ARRUDA, 2018; NEVES *et al.*, 2018).

A hidroxiapatita de cálcio (HA) é um composto inorgânico de baixa toxicidade, a qual já foi utilizada para o preparo de padrões de calibração na análise de ossos, dentes e otólitos por LA-ICP-MS, por ser a HA o principal constituinte das matrizes dessas amostras. Nessas análises, o PI escolhido foi o Ca, por ser o elemento majoritário da HA (STADLBAUER *et al.*, 2007; UGARTE *et al.*, 2011; PRAAMSMA e PARSONS, 2016).

Considerando-se o que foi anteriormente discutido, nesse trabalho foi investigada a calibração com padrões preparados em HA na análise de fertilizante, riolito e granito por LA-ICP-MS. O estudo foi baseado na avaliação das condições operacionais do sistema LA-ICP-MS (energia, tamanho do feixe e velocidade de varredura do laser, e vazão do gás carreador) mais adequadas para a quantificação do maior número de elementos possível. A investigação ainda envolveu a escolha do PI, considerando-se elementos presentes naturalmente na HA (Ca e P) e outros adicionados em quantidades conhecidas

(Au, Ga, Ge, In, Ir, Rh e Sc), buscando-se melhores exatidão e precisão para cada amostra e analito.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ABLAÇÃO A LASER-ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A introdução da LA-ICP-MS, como técnica de análise, ocorreu em 1985, quando Gray acoplou um dispositivo de laser (um bastão de rubi pulsado no modo Q-switch fixo, operando em frequência de até 1 Hz, sendo a energia da radiação entre 0,3 e 1,5 J por pulso, com comprimento de onda de 693 nm) a um instrumento de ICP-MS (ELAN 250 ICP-MS), já comercializado na época (GRAY, 1985). A LA-ICP-MS foi inicialmente proposta e desenvolvida para aplicação geológica, com a intenção de analisar amostras de rochas por ICP-MS, sem a necessidade de decompor as amostras (GRAY, 1985; DURRANT, 1999). A análise direta de amostras sólidas foi vista como a principal vantagem da técnica, quando comparada com a nebulização pneumática. Pois, sem a etapa de decomposição da amostra, ocorre a redução do tempo de análise, do consumo de reagentes tóxicos ( $\text{HNO}_3$ , HCl e HF, por exemplo), da geração de resíduos e, conseqüentemente, do custo da análise. Além de diminuir a probabilidade de contaminação, da perda dos analitos e reduzir as interferências espectrais causadas pela formação de íons poliatômicos, devido ao ácido adicionado à amostra (DURRANT, 1999).

A LA-ICP-MS tem como princípio a incidência de um feixe de radiação laser focalizado sobre uma amostra. Ao entrar em contato com a superfície da amostra, ocorre o processo de ablação, onde são formados vapores e liberadas partículas do material constituinte da amostra, os quais são levados até o ICP-MS através de um fluxo de gás carreador (normalmente Ar), para a detecção dos elementos de interesse (DURRANT, 1999). O feixe de radiação laser (2 a 200  $\mu\text{m}$ ) vaporiza quantidades de amostra na ordem de ng a pg a cada pulso do laser, e permite uma análise com resolução espacial micrométrica (ou nanométrica, dependendo da frequência da radiação e duração do pulso do laser) (NEVES *et al.*, 2018). Sendo assim, em 1994 a LA-ICP-MS foi usada pela primeira vez para obter informações sobre a distribuição espacial de elementos químicos em amostras biológicas, sendo os dados adquiridos na análise de



escamas de peixes usados para gerar imagens da distribuição de Sr (WANG, BROWN e GRAY, 1994).

A LA-ICP-MS é uma ferramenta de análise que se difundiu em diferentes campos da ciência. A sua aplicação nas ciências da terra, está na caracterização de rochas, solos, sedimento e depósitos vulcânicos (PEARCE *et al.*, 1999). Essa caracterização envolve a análise elementar das amostras. Devido à capacidade de determinação isotópica pela ICP-MS, unida a análise direta de sólidos e característica não destrutível da LA, mediante a LA-ICP-MS é possível estudar a formação geológica (em milhões de anos) de diferentes regiões (KOLKER *et al.*, 2021; LAUREIJS, COOGAN e SPENCE, 2021; XU, JIANG e ZHU, 2021).

Outra aplicação da LA-ICP-MS é a análise de materiais tais como cerâmicas, cimento, polímeros, nanopartículas, ligas metálicas e vidros (HUBER *et al.*, 2016; VOSS *et al.*, 2017; MAKINO, KUROKI e HIRATA, 2019; DOSSI *et al.*, 2020; SPANU *et al.*, 2021). Isso inclui a determinação de metais preciosos e investigações na ciência forense (BAGAS *et al.*, 2017; POZEBON, SCHEFFLER e DRESSLER, 2017). A distribuição elementar espacial proporcionada pela LA-ICP-MS tem sido amplamente empregada para obter imagens da distribuição de metais e não-metais, qualitativa e quantitativamente, em amostras biológicas e botânicas (BECKER, MATUSCH e WU, 2014; POZEBON, SCHEFFLER e DRESSLER, 2017). Na área da medicina, a LA-ICP-MS tem ajudado no rastreamento de drogas e imunohistoquímica (IHQ) na identificação de proteínas em tecidos, através do mapeamento de biomarcadores metálicos (SUEMA *et al.*, 2008; GIESEN *et al.*, 2011; POZEBON, SCHEFFLER e DRESSLER, 2017; VEGA, *et al.*, 2018).

Considerando o que foi exposto, embora a LA-ICP-MS tenha uma variedade de aplicações em diferentes campos da ciência, ainda assim a sua utilização como ferramenta de análise quantitativa é um desafio, pois o processo de ablação é complexo (POZEBON, *et al.*, 2014; BAUER e LIMBECK, 2015; LIMBECK, BONTA, e NISCHKAUER, 2017). A ablação é um processo térmico, em que, a radiação laser interage com a superfície da amostra sólida, rompendo ligações químicas e vaporizando o material. O volume de amostra removido por um pulso de laser depende das características do material, tais como propriedades óptica (absorbância e refletividade) e térmica (condução de

calor), fluência e comprimento de onda do laser (CHEWA *et al.*, 2021). A interação da radiação laser é característica para cada material, dessa forma, a quantidade de material vaporizado e partículas geradas dependem da matriz e da espessura da amostra, do tipo de laser e da atmosfera na câmara de ablação (DARKE e TYSON, 1993; DURRANT, 1999). Além disso, os efeitos do fracionamento elementar influenciam nos fenômenos de transporte e também na desestabilização do plasma devido à variação da quantidade de material que chega ao ICP (DARKE e TYSON, 1993; MONTASER, 1998; DURRANT, 1999). Devido a isto, em alguns trabalhos publicados são apresentados apenas resultados qualitativos, enquanto em outros, são propostas metodologias que buscam resultados quantitativos, utilizando diferentes estratégias de calibração (WANG *et al.*, 2013; POZEBON, SCHEFFLER e DRESSLER, 2017; DOBLE e MIKLOS, 2018).

Uma estratégia utilizada, principalmente na análise de amostras geológicas, é a obtenção de curvas de calibração preparadas a partir de CRM com diferentes concentrações do analito (BAUER e LIMBECK, 2015; NEVES *et al.*, 2018). Os CRM de vidro boro silicato (NIST 610 e NIST 612) são os mais comumente utilizados, na análise de rochas, materiais inorgânicos e também de amostras de materiais biológicos. Em alguns casos, é analisado apenas um CRM e a calibração é feita mediante comparação com resultado obtido na análise deste. Isso pode ter como desvantagem a não detecção da falta de linearidade, além da não similaridade com a matriz da amostra. Outros fatores que devem ser considerados são o custo relativamente alto do CRM e a escassez desses materiais para diferentes tipos de matrizes, inviabilizando a análise quantitativas em muitos casos. Consequentemente, pesquisadores têm preparado padrões próprios com matrizes similares àquelas das amostras, a fim de utilizar a técnica de LA-ICP-MS em seus estudos (WANG *et al.*, 2013; POZEBON, SCHEFFLER e DRESSLER, 2017; DOBLE e MIKLOS, 2018; NEVES *et al.*, 2018).

Independentemente da curva de calibração ser obtida a partir de CRM ou padrões preparados no laboratório, é de consenso a calibração interna (com o uso de PI) em análises quantitativas por LA-ICP-MS. Para evitar problemas causados pelos desvios instrumentais ao longo da aquisição dos dados, da

espessura da amostra e oscilações do plasma. Deste modo, a calibração interna proporciona resultados mais precisos (DOBLE *et al.*, 2021).

Em Química Analítica é considerado um PI um elemento, em quantidade definida, adicionado à amostra a ser analisada (amostras sólidas e líquidas). Em todas as medições, tanto na análise dos padrões quanto das amostras, considera-se a razão sinal do analito/sinal do PI. Para amostras sólidas, um elemento em concentração conhecida e constante presente naturalmente na amostra também pode ser usado como PI. Na análise direta de sólidos por LA-ICP-MS, um elemento majoritário presente na amostra pode ser adequado para ser usado como PI (ZOROV *et al.*, 2010).

## 2.2 HIDROXIAPATITA DE CÁLCIO

A hidroxiapatita de cálcio (HA) ( $\text{Ca}_{10-x}(\text{H})_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}$ ) é um composto inorgânico e o principal constituinte de ossos e dentes. Por este motivo, a HA tem sido utilizada para ajuste de matriz na calibração, na análise quantitativa por LA-ICP-MS. Ugarte *et al.* (2011) sintetizaram pastilhas de HA contendo concentrações conhecidas de Mg, Al, V, Mn, Zn, As, Sr, Rb, Cd, Ba, Hg e Pb. No entanto, foi necessária a quantificação dos elementos nas pastilhas, pois houve perdas de Rb e Hg (recuperação de 5%) e Ba, Mg e Sr (recuperação de 40%). Os autores obtiveram curvas de calibração com coeficientes de correlação superiores a 0,991 para todos os analitos, utilizando  $^{43}\text{Ca}$  como PI, exceto para Hg e Cd. Os limites de detecção (LOD) variaram de 1,4 (Cd) a 740 (Al)  $\text{ng g}^{-1}$ . A exatidão do método foi avaliada mediante a análise do CRM NIST 1486 (Farinha de osso) com valores concordantes com os certificados para Ba, Mg, Pb, Sr e Zn. O procedimento desenvolvido foi aplicado para estudar a bioacumulação de elementos na primeira espinha dorsal de atum, a fim de verificar a influência da poluição marinha na migração da espécie (UGARTE *et al.*, 2011).

Um método semelhante foi proposto por Stadlbauer *et al.* (2011) para analisar amostras do crânio, ossos e dentes do compositor Wolfgang Amadeus Mozart e seus familiares, para investigar uma possível contaminação por As, Cr, Hg, Sb e Pb oriunda de um suposto envenenamento do compositor. Para isso, a HA foi solubilizada  $\text{HNO}_3$  1% v v<sup>-1</sup> e, então alíquotas de soluções dos

analitos foram adicionadas. Posteriormente a mistura foi levada à secura e o material seco foi utilizado para o preparo de pastilhas que foram então analisadas por LA-ICP-MS. O  $^{43}\text{Ca}$  foi usado como PI e os resultados da análise do CRM NIST 1486 (farinha de osso) estiveram de acordo com os valores certificados (STADLBAUER *et al.*, 2011).

Em um estudo sobre a exposição humana ao Mn, Praamsma e Parsons (2016) investigaram quatro estratégias de calibração na determinação de Mn em ossos e dentes por LA-ICP-MS. Dentre as estratégias estudadas estão a calibração com um único CRM (de vidro, ou cinza de osso, ou alimento à base de osso) de curva de calibração e preparação de curva de calibração a partir de pastilhas de HA preparadas no próprio laboratório. Em todos os estudos, foi usado o  $^{43}\text{Ca}$  como padrão interno. A calibração com um único CRM não foi satisfatória para cinza de osso ou alimento à base de osso, enquanto que a calibração com CRM de vidro rendeu valores concordantes (PRAASMA e PARSONS, 2016).

A precipitação da HA mediante a adição de quantidades conhecidas de Mg, Mn, Yb, Zn e Zr, e posterior preparo de pastilhas foi usada em um estudo para verificar a biodegradação e absorção desses elementos em ossos de ratos após a introdução de pinos metálicos em fraturas ósseas (DRAXLER *et al.*, 2015). Padrões preparados em HA juntamente com colágeno foram utilizados para calibração em análise conduzida para determinar W e Zn em fêmur de ratos expostos a esses elementos (VANDERSCHÉE *et al.*, 2021).

Embora a HA tenha se mostrado uma boa matriz na calibração para a quantificação de vários elementos em ossos e dentes por LA-ICP-MS, os relatos encontrados nos trabalhos publicados citam apenas o Ca como PI, quando a HA é também usada (STADLBAUER *et al.*, 2011; DRAXLER *et al.*, 2015; PRAASMA e PARSONS, 2016; VANDERSCHÉE *et al.*, 2021). Até o momento não foram encontrados trabalhos que cite a utilização de outros elementos como PI, tais como P (constituente da HA) ou Au, Ga, Ge, In, Ir e Sc (estes adicionados à HA). Também não foram encontradas metodologias envolvendo a utilização de HA na análise de fertilizante, rocha e granito.

## 2.3 FERTILIZANTE

O aumento populacional tem influenciado diretamente na demanda de alimentos. Consequentemente, houve a necessidade de intensificar a produção agrícola. Para isso, a fertilização do solo, proporcionando nutrientes essenciais para o desenvolvimento de culturas, se tornou fundamental (ANDRADE e PEREIRA-FILHO, 2016). Os fertilizantes normalmente são constituídos por macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg e S) e micronutriente (B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn) (GUPTA *et al.*, 2014). A aplicação de fertilizantes tem por finalidade promover o crescimento e a nutrição das plantas. Nas últimas décadas houve um aumento significativo no uso de fertilizantes, em nível global (FANG *et al.*, 2021).

A rocha fosfática é a principal fonte de fósforo na produção de fertilizantes fosfatados no mundo. No entanto, as características físicas e químicas deste material variam de acordo com a sua origem. Na rocha fosfática o P pode estar presente na forma da pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ), fluorapatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$ , hidroxiapatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  e carbonato hidroxiapatita  $[Ca_{10}(PO_4, CO_3)_6(OH)]$ . A hidroxiapatita é encontrada em depósitos biogênicos (depósitos de ossos, dentes e conchas). Os minérios de rochas fosfáticas também contêm outros elementos, incluindo elementos tóxicos, tais como As, Cd, Cr e Pb, os quais podem ser depositados no solo em que o fertilizante for aplicado e, consequentemente, serem transferidos para plantas, tornando-se um risco para a saúde humana (GUPTA *et al.*, 2014).

A aplicação excessiva de fertilizantes pode alterar as características físicas e químicas do solo, como a compactação e a acidez (FANG *et al.*, 2021). Concomitantemente à duplicação da produção agrícola na década de 1990, os sistemas agrícolas se tornaram uma fonte significativa de danos ambientais (RAHMAN e ZHANG, 2018). Em regiões onde culturas agrícolas têm sido cultivadas com fertilizantes inorgânicos, a concentração de elementos tóxicos aumentou. Isso implica na contaminação do solo, água e alimentos (LATIFI e JALALI, 2018; FANG *et al.*, 2021).

Em 2018, vinte e sete países da União Europeia consumiram 1,1 milhão de toneladas de fertilizantes inorgânicos, sendo 87% deles produzidos a partir de rochas fosfáticas. O enriquecimento de elementos no solo destes países foi

evidenciado por Bergen, Verbeeck e Smolders (2022). Após analisarem 218 amostras de solos agrícolas de cinco países europeus, os autores verificaram um aumento na concentração de Cd e U e relacionaram o aumento ao uso de fertilizantes inorgânicos (BERGEN, VERBEECK e SMOLDERS, 2022).

Dados coletados a partir da análise de solos cultivados com cana-de-açúcar há mais de 80 anos e comparados com dados obtidos na análise de solo de uma área florestal próxima da lavoura de cana-de-açúcar, em Queensland na Austrália, mostraram que ocorreu um aumento significativo na concentração de Cd, Mo, Pb, Sr, Th, U e Zn no solo onde a cana-de-açúcar era cultivada. A razão isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  encontrada no solo agrícola, foi semelhante com a encontrada em fertilizantes inorgânicos comercializados na região (LOTTERMOSER, 2009).

O controle de insumos agrícolas é importante para evitar a contaminação do solo e garantir a segurança alimentar. A contaminação de fertilizantes, pode estar relacionada com a matéria-prima e/ou o processo de produção (SOUZA *et al.*, 2014). Países como EUA, Japão, China, Austrália e membros da União Europeia, impõem restrições quanto à concentração máxima permitida de alguns elementos químicos em fertilizantes (MACKEY *et al.*, 2007). No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) limita as concentrações aceitas para As, Cd, Cr, Hg e Pb em fertilizantes inorgânicos, de acordo com a Instrução Normativa DAS nº 27, 05 de junho de 2005 (BRASIL, 2005).

A análise elementar de fertilizantes é um desafio, visto que possuem uma variedade de componentes individuais, que quando misturados, geram um produto final com heterogeneidade e difícil solubilidade. Além de conterem N, P, K, Ca e Fe em níveis percentuais, elementos que podem causar interferências (MONTASER, 1998; MACKEY *et al.*, 2007). Devido às restrições impostas por diversos países, em 2007, o *National Institute of Standards and Technology* (NIST) produziu o primeiro CRM de fertilizante. Para isso, o órgão utilizou as técnicas de análise de ativação neutrônica (INAA), análise por ativação por nêutrons com raios gama (PGAA), diluição isotópica-ICP-MS (ID-ICP-MS), ICP OES, e espectrometria de fluorescência por raios-X (XRF). O CRM contém certificação para 17 elementos, valores de referência para cinco e valores informados para dois (MACKEY *et al.*, 2007).

De acordo com a Instrução Normativa SDA nº 24, de 20 de junho de 2007, o MAPA recomenda que as determinações de As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb e Se em fertilizantes sejam feitas mediante decomposição da amostra por via úmida em forno micro-ondas seguida de análise por técnicas de absorção atômica, seguindo recomendações da Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (BRASIL, 2007).

As técnicas de ICP OES, ICP-MS e F AAS têm sido usadas para análise de fertilizantes. No entanto, requerem a decomposição da amostra, resultando em soluções com altos teores de sólidos dissolvidos e acidez. Além de gerarem uma grande quantidade de resíduos nos laboratórios. Sendo assim, métodos alternativos têm sido desenvolvidos (BORGES *et al.*, 2011; LIMA, RICHTER e MUÑOZ, 2011; SOUZA *et al.*, 2014).

Lima, Richter e Muñoz (2011) desenvolveram um método de extração assistida por ultrassom para a determinação de Cd, Cu e Pb em fertilizantes inorgânicos por F AAS. Neste caso foi utilizado ácido diluído, sendo a sonicação sob pressão atmosférica e temperatura ambiente (LIMA, RICHTER e MUÑOZ, 2011). Métodos de análise direta de fertilizantes também têm sido estudados. Por exemplo, Cd, Cu e Hg foram determinados por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com forno de grafite (HR-GF AAS), com pouco preparo da amostra (apenas moagem). No entanto, por se tratar de uma técnica monoelementar, foi possível fazer a determinação de apenas um elemento por vez (BORGES *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2015).

A técnica espectrometria de emissão atômica com laser como fonte de emissão (LIBS) também já foi aplicada para a análise direta de fertilizantes inorgânicos, possibilitando inclusive, a análise *in situ*. Andrade e Pereira-Filho (2016) utilizaram a técnica para determinar B, Ca, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Na, Pb, e Zn em amostras de fertilizantes, empregando ferramentas quimiométricas na otimização dos procedimentos (ANDRADE e PEREIRA-FILHO, 2016). O método proposto por Nunes *et al.* (2019) atendeu às normas reguladoras brasileiras e americanas quanto à determinação simultânea de Cd, Cr, Ni e Pb em fertilizantes por LIBS (NUNES *et al.*, 2019). A LA-ICP-MS é outra técnica que possibilita a análise direta de sólidos, no entanto ainda não há relatos de sua utilização na análise de fertilizantes inorgânicos.

## 2.4 RIOLITO

O riolito é uma rocha de origem vulcânica presente em regiões continentais e útil em estudos paleomagnéticos. A lava riolítica possui uma composição heterogênea, sendo uma rocha ígnea félsica que se forma quando o magma de composição granítica irrompe na superfície da terra ou invade a crosta em profundidades rasas, formando um material de granulometria fina, composto por aproximadamente 70% de SiO<sub>2</sub>, com coloração cinza claro ou rosa (UNO *et al.*, 2013; COFFMAN e RASIC, 2015).

A erupção de lava riolítica é um evento pouco frequente, por isso, estudos nesse material são importantes para entender a dinâmica do fluxo (FURUKAWA *et al.*, 2019). A caracterização química de riolitos tem sido feita através de análises por ICP OES e ICP-MS após a fusão das amostras com Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (ONDREJKA *et al.*, 2022). A XRF é uma técnica analítica bastante usada para a análise de rochas, por possibilitar a análise de sólidos diretamente. No entanto, a sua aplicação é voltada para a determinação de elementos que possuem concentração mais elevada nas amostras (FURUKAWA *et al.*, 2019). Kil e Jung (2015) utilizaram a fusão no preparo de amostra de rochas para posterior análise por XRF. A amostra na forma de pó foi misturada com Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e a mistura aquecida para a produção de um disco vídreo e sua posterior análise por XRF. Em outro trabalho, amostras de riolitos foram analisadas, sendo utilizado o CRM NIST 612 (vidro) como padrão para calibração. Os autores concluíram que o método foi satisfatório na análise das rochas com boa exatidão e precisão. O <sup>43</sup>Ca foi usado como PI (KILL e JUNG, 2015).

Os primeiros relatos referentes à análise de rochas por LA-ICP-MS foram na década de 1970. Devido à heterogeneidade do material, as amostras eram moídas e preparadas pastilhas mediante prensagem, ou fundidas para obtenção de vidros. Os resultados das análises das pastilhas tinham um desvio padrão relativo (RSD) entre 10 e 20%, superior ao encontrado na análise de soluções por ICP-MS (GRAY, 1985). Portanto, a fusão das rochas era preferível, por gerar um material mais homogêneo. No entanto, a fusão causa a diluição da amostra devido à adição do fundente, dificultando a quantificação de elementos presentes em baixa concentração. Além da possível perda de elementos voláteis, maior contaminação e tempo de preparo (GRAY, 1985; ZHU



*et al.*, 2012). Zhu *et al.* (2012) fundiram amostras de riolito, basalto e andesito em um frasco hermético sem a adição de fundente. Os autores analisaram as amostras fundidas e depois moldadas na forma de discos vítreos por LA-ICP-MS. CRM de vidro com diferentes concentrações dos analitos foram usados para o preparo da curva de calibração. Os resultados foram normalizados através da soma dos óxidos metálicos dos elementos presentes na amostra. O método de preparo da amostra reduziu a perda de elementos durante o processo de fusão e possibilitou a análise multielementar (ZHU *et al.*, 2012).

O riolito foi um material muito utilizado durante a idade da pedra. Materiais de uso doméstico e ferramentas eram produzidos com esse material. Alguns estudos buscam associar a migração e relação de povos durante esse período através de análises dos materiais encontrados em diferentes regiões. Leck *et al.* (2018) investigaram artefatos produzidos das fontes de riolito na Ilha de Corsica (França), através de métodos analíticos menos destrutivos. Os autores analisaram 34 amostras geológicas de quatro fontes e 31 artefatos desenterrados em três áreas arqueológicas. A técnica de microscopia eletrônica de varredura-espectrometria de energia dispersiva de raios X (SEM-EDXS) não possibilitou resultados conclusivos, devido ao alto LOD. No entanto, os resultados das análises por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) e LA-ICP-MS foram complementares, e possibilitaram distinguir a origem dos artefatos com base nos dados obtidos na análise das rochas locais. Os autores consideraram a técnica de EDXRF a mais adequada para esses estudos, e a LA-ICP-MS limitada devido à heterogeneidade das amostras (LECK *et al.*, 2018).

Síntese de vidros riolíticos para servir de padrão na análise de rochas de riolitos por LA-ICP-MS têm sido propostos para evitar efeitos de matriz (KIMURA, CHANG e FURUSAWA, 2018). Contudo, não há relatos do uso de padrões em meio HA como matriz na análise de riolito por LA-ICP-MS.

## 2.5 GRANITO

O granito é uma rocha composta principalmente pelos minerais quartzo, mica e feldspato. A classificação dos granitos pode ser definida de acordo com a base mineralógica ou composição química (CUI, SUN e ZHAO, 2022).

Liang, Jing e Gregoire (2000) propuseram um método relativamente simples para a decomposição de granito visando a posterior análise multielementar por ICP-MS. O método foi baseado em solubilizar 100,0 mg de materiais de referência de granito em 1,0 mL de HF e 0,50 mL de HNO<sub>3</sub>, com aquecimento a 190 °C durante 12h. O resíduo insolúvel foi dissolvido em 8,0 mL de solução 40% de HNO<sub>3</sub> (v v<sup>-1</sup>) e aquecido por mais 3h a 110 °C. Embora esse procedimento tenha possibilitado a determinação de 38 elementos presentes nas amostras, o tempo de preparo delas foi superior a 15h (LIANG, JING e GREGOIRE, 2000).

Evitando a etapa de decomposição da amostra, Breiter *et al.* (2017) analisaram 51 amostras de granito de composição geoquímica diferentes mediante LA-ICP-MS. Para calibração, foram usados CRM de vidro (NIST 610 e NIST 612). Foi utilizado Si como PI, o que viabilizou a quantificação de Li, Al, Ga, Ge, Nd, In, Sn, Cs, Ta, W e Tl (BREITER *et al.* 2017). Embora estudos sobre a composição, origem e idade de granitos tenham sido feitos com o auxílio da LA-ICP-MS, envolvendo diferentes estratégias de calibração. Não há relatos do uso de HA como matriz no preparo de padrões na para análise de granitos através dessa técnica.

Diante do exposto, esse trabalho tem como objetivo estudar a aplicabilidade da HA como matriz suporte para a análise multielementar de amostras de fertilizante, riolito e granito por LA-ICP-MS. Sendo investigada a calibração interna com Au, Ca, Ga, Ge, In, Ir, P, Rh e Sc para obtenção de resultados quantitativos com boa precisão e exatidão.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 INSTRUMENTAÇÃO

As análises por ablação a laser foram realizadas por meio de um equipamento que possui uma fonte de laser de estado sólido, composto pelo meio ativo de Nd:YAG, gerando radiação no comprimento de onda de 266 nm (modelo LSX-266, Cetac Technologies, EUA). A operação e o controle do sistema laser são feitos mediante um microcomputador conectado ao sistema. A fonte de excitação do cristal de Nd:AYG é constituída por uma lâmpada de arco de xenônio mantida em 605 V, 72 W e a frequência dos pulsos é 20 Hz. O sistema de geração da radiação laser é refrigerado por um circulador de água e a temperatura normal de funcionamento é de  $35 \pm 3$  °C. O tempo de duração do pulso do laser é inferior a 6 ns e a energia nominal do feixe é de 15 mJ. O sistema possui uma câmera CCD com resolução de até 2  $\mu\text{m}$  que permite a visualização da superfície da amostra no microcomputador, captada através de uma janela de quartzo de 2 mm de espessura na parte superior de uma câmara de ablação com formato circular, com dimensões de 50 mm de diâmetro e 50 mm de altura. O controle operacional do sistema de ablação é feito pelo *software* individual (DigLaz G2, versão 4.1.2.1940) e a câmara pode ser movida nas direções x, y e z, simultaneamente. A comunicação entre o sistema LA e o ICP-MS é feita através de porta I/O (*input/output*) através de uma conexão com *plug* tipo P2, com 3,5 mm de comprimento. As condições operacionais do sistema LA estão resumidas na Tabela 01.

Tabela 01- Condições operacionais do sistema de LA.

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
Vazão do gás carreador, Ar ( $\text{L min}^{-1}$ )	1,00 - 1,30
Diâmetro do feixe ( $\mu\text{m}$ )	10 - 200
Velocidade de varredura ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )	50 - 200
Frequência do pulso do laser (Hz)	20
Energia* (%)	10 - 100

\*A energia de 100% corresponde a 15 mJ.

O sistema de LA foi associado a um instrumento ICP-MS (modelo Elan DRC II, PerkinElmer Sciex, Canadá), equipado com tocha de quartzo e injetor de quartzo (2 mm). O separador de massas do equipamento de ICP-MS é do tipo quadrupolo e as análises foram feitas sem a utilização da cela dinâmica de reação. Para a geração do plasma, como gás auxiliar e gás carreador, foi utilizado argônio 99,998 (White Martins-Praxair, Brasil). As condições operacionais utilizadas para as determinações por ICP-MS estão resumidas na Tabela 02.

Tabela 02- Condições operacionais do equipamento de ICP-MS.

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
Potência de radiofrequência (W)	1300
Vazão do gás principal (L min <sup>-1</sup> )	15
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,2
Cone de amostragem e skimmer	Pt
Dwell time (ms)	20
m/z monitoradas	<sup>107</sup> Ag, <sup>27</sup> Al, <sup>75</sup> As, <sup>197</sup> Au, <sup>11</sup> B, <sup>138</sup> Ba, <sup>9</sup> Be, <sup>209</sup> Bi, <sup>43</sup> Ca, <sup>111</sup> Cd, <sup>59</sup> Co, <sup>53</sup> Cr, <sup>65</sup> Cu, <sup>56</sup> Fe, <sup>69</sup> Ga, <sup>74</sup> Ge, <sup>115</sup> In, <sup>193</sup> Ir, <sup>39</sup> K, <sup>7</sup> Li, <sup>24</sup> Mg, <sup>55</sup> Mn, <sup>98</sup> Mo, <sup>23</sup> Na, <sup>60</sup> Ni, <sup>31</sup> P, <sup>208</sup> Pb, <sup>85</sup> Rb, <sup>103</sup> Rh, <sup>123</sup> Sb, <sup>45</sup> Sc, <sup>82</sup> Se, <sup>118</sup> Sn, <sup>88</sup> Sr, <sup>47</sup> Ti, <sup>205</sup> Tl, <sup>239</sup> U, <sup>51</sup> V, <sup>66</sup> Zn

As determinações de Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, Mn, P e Sr foram realizadas mediante um equipamento de ICP OES, modelo Spectro Ciros CCD (Spectro Analytical Instruments) equipado com nebulizador pneumático do tipo *cross-flow*, câmara de nebulização duplo passo (Scott, Spectro Analytical Instrument) e tocha com injetor de quartzo com diâmetro interno de 2,5 mm. O plasma foi gerado utilizando Ar 99,998%, (White Martins-Praxair, Brasil). As condições operacionais para as determinações por ICP OES estão mostradas na Tabela 03.

Tabela 03- Condições operacionais do equipamento de ICP OES.

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
Potência de radiofrequência (W)	1400
Vazão do gás principal (L min <sup>-1</sup> )	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,00
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,70
Comprimento de onda (nm) das linhas de emissão monitoradas	Al I (396,152) Ca II (317,933) Fe II (259,941) K I (766,491) Na I (589,592) Mg I (285,213) Mn II (259,373) P I (177,459) Sr I (407,771)

I Linha de emissão atômica

II Linha de emissão iônica

### 3.2 REAGENTES

A água (resistividade de 18,2 MΩ cm) utilizada em todos os procedimentos deste trabalho foi purificada através de destilação, com posterior passagem por coluna de troca-iônica e sistema Milli-Q (Millipore corp., EUA). O HNO<sub>3</sub> (65% m m<sup>-1</sup>, Merck, Alemanha) usado no preparo de soluções foi purificado através de destilação abaixo do ponto de ebulição do ácido em destilador proveniente da Millistone (Modelo Duopor, Itália).

Uma solução padrão multielementar, SCP33MS (SCP Science, Canadá), contendo os elementos Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V e Zn na concentração de 10,0 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5% v v<sup>-1</sup> foi utilizada para o preparo dos padrões de calibração na análise por LA-ICP-MS. Nas determinações de Al, Ba, Ca, Fe, K, Na, Mg e Sr por ICP OES foram preparadas soluções de calibração em HNO<sub>3</sub> 5% a partir da diluição da solução multielementar Merck IV (Certipur, EUA) onde a concentração dos referidos elementos é 1000 mg L<sup>-1</sup>. A curva de calibração para P foi preparada a partir de solução monoelementar (Merck,

Alemanha) contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de P em HNO<sub>3</sub> 5% (v v<sup>-1</sup>). As soluções dos elementos utilizados como PI na análise por LA-ICP-MS foram preparadas por diluição de soluções monoelementares contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de Au (Merck), Ga (SPEX CertPrep), Ge (TecLab), In (SPEX CertiPrep), Ir (Spectaum) e Sc (Sigma-Aldrich). A hidroxiapatita de cálcio (HA) usada no preparo dos padrões sólidos foi adquirida da Sigma-Aldrich.

### 3.3 PROCEDIMENTOS

#### 3.3.1 Preparo dos padrões

A partir da solução multielementar SCP33MS foram preparadas alíquotas de soluções contendo 0 (branco), 125, 250, 500, 1250, 2500, 3750 e 5000 µg L<sup>-1</sup> dos elementos. Cada alíquota de solução também continha 2500 µg L<sup>-1</sup> de Au, Ga, Ge, In, Ir, Rh e Sc. Alíquotas de 600 µL de cada solução foram adicionadas a 300,0 mg de HA em frascos de polipropileno e as misturas foram em seguida homogeneizadas com espátula de polipropileno, para que todo o material sólido estivesse em contato com a solução. Posteriormente, os frascos com as misturas foram colocados em um dessecador, onde permaneceram até secagem.

Após a secagem do material, foram preparadas pastilhas com o auxílio de uma prensa hidráulica; foi aplicada pressão de 5 tons durante 2 minutos. A concentração final de cada elemento nas pastilhas era 0, 0,25, 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, 7,50 e 10,0 µg g<sup>-1</sup>. Além dos elementos presentes na solução SCP33MS, as pastilhas continham também 5,00 µg g<sup>-1</sup> de Au, Ga, Ge, In, Ir, Rh e Sc usados como PI. As pastilhas foram separadas para análise por LA-ICP-MS.

#### 3.3.2 Preparo das amostras

Amostras dos CRM NIST 695 – *Trace elements in Multi-Nutrient Fertilizer* (National Institute of Standards and Technology, EUA), GSJ-JG-2 *Granite* (Geological Survey of Japan, Japão) e GSJ-JR-2 *Ryolite* (Geological Survey of Japan, Japão) foram analisadas.

Foram preparadas pastilhas das amostras, sendo que foram pesados 300,0 mg de cada amostra e adicionados 600 µL de uma solução contendo

2500  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Au, Ge, Ge, In, Ir, Rh e Sc, de modo que a concentração destes elementos na pastilha fosse 5,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ . As amostras permaneceram em um dessecador para evaporação da solução. Posteriormente foram preparadas as pastilhas por meio de pressão de 5 tons por 2 minutos, em prensa hidráulica. As pastilhas preparadas foram separadas para posterior análise por LA-ICP-MS.

### 3.3.3 Avaliação dos parâmetros de operação do sistema LA-ICP-MS

Devido aos complexos processos de ablação e fracionamento elementar, que podem prejudicar a exatidão e precisão dos resultados, é fundamental que sejam avaliadas as condições operacionais do sistema de LA-ICP-MS. Sendo assim, foram avaliadas as condições de energia (%), tamanho do feixe ( $\mu\text{m}$ ) e velocidade de varredura ( $\mu\text{m s}^{-1}$ ) da radiação laser, além da vazão do gás carreador ( $\text{L min}^{-1}$ ). Também foi avaliado se a distribuição dos analitos era homogênea na amostra.

Para isso, a pastilha de HA, contendo 5,0  $\mu\text{g g}^{-1}$  de Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Ir, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Rh, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V e Zn foi analisada por LA-ICP-MS nas seguintes condições: energia da radiação laser: 10 a 100%; diâmetro do feixe do laser: 10 a 200  $\mu\text{m}$ ; velocidade de varredura: 50 a 200  $\mu\text{m s}^{-1}$ ; e vazão do gás carreador: 1,00 a 1,30  $\text{L min}^{-1}$ .

### 3.3.4 Avaliação da curva de calibração

Após as avaliações das condições operacionais do sistema de LA-ICP-MS, a calibração foi feita com as pastilhas de HA contendo 0, 0,25, 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, 7,50 e 10,0  $\mu\text{g g}^{-1}$  de Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V e Zn. Foram abladadas três linhas paralelas em cada pastilha.

As curvas de calibração foram calculadas através da média das razões das intensidades dos analitos pelas intensidades de Au, Ca, Ga, Ge, In, Ir, P, Rh e Sc, elementos utilizados como PI. Os LOD e LOQ do método para cada analito foram calculados a partir da ablação de 10 linhas em uma pastilha de

HA contendo  $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$  de Au, Ga, Ge, In, Ir, Rh e Sc. Os LOD e LOQ foram calculados como  $I + 3s$  e  $I + 10s$ , respectivamente. Onde,  $I$  é a intensidade média do analito nas 10 linhas e  $s$  é o respectivo desvio padrão. Os valores de intensidade de cada analito nas amostras foram corrigidos pelas intensidades dos PI e interpolados nas curvas de calibração correspondentes.

### **3.3.5 Pureza da hidroxiapatita de cálcio**

Para verificar a pureza da hidroxiapatita de cálcio (HA) usada no preparo dos padrões de calibração, 100,0 mg da mesma foram solubilizados com 10,0 mL de  $\text{HNO}_3$  50% v v<sup>-1</sup>. O volume da solução foi elevado a 25,0 mL através da adição de água ultrapura e em seguida a solução foi analisada por ICP OES.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO PADRÃO INTERNO NA PASTILHA

A função de um PI em análises por ICP-MS é minimizar as interferências não espectrais. Por exemplo, problemas de nebulização, oscilações do plasma, deposição de material na interface ICP-espectrômetro de massa e efeito espaço/carga. Para que um PI compense esses efeitos, e a razão sinal do analito/sinal do PI não mude por causa dos efeitos, é necessário que o PI esteja distribuído homogeneamente e na mesma concentração tanto nas amostras como nos padrões. Além disso, o PI não deve sofrer interferência espectral (por íons poliatômicos e isótopos), ser um elemento monoisotópico, ter características de ionização semelhante ao analito no plasma, e razão  $m/z$  próxima a do analito. Portanto, há uma dificuldade em encontrar um PI ideal, que seja eficiente em uma análise multielementar, a qual pode abranger grande faixa do espectro de massas ( ${}^7\text{Li}$  ao  ${}^{239}\text{U}$ ). Assim, em muitos casos é necessário mais de um PI na mesma análise multielementar (MONTASER, 1998).

No caso de análise por LA-ICP-MS, além de corrigir problemas relacionados com o detector (ICP-MS), o PI também possui a função de corrigir efeitos na ablação da amostra. Como já mencionado, a interação da radiação laser é característica para cada material e, dessa forma, a quantidade de material vaporizado e partículas geradas depende da matriz e da espessura da amostra, do tipo de laser e da atmosfera no interior da câmara de ablação (DARKE e TYSON, 1993; DURRANT, 1999). Além disso, os efeitos do fracionamento elementar influenciam no transporte do aerossol gerado, e na desestabilização do plasma porque a quantidade de material que chega ao ICP varia (DARKE e TYSON, 1993; MONTASER, 1998; DURRANT, 1999). Estando homogeneamente distribuído nas amostras e padrões, a padronização interna pode compensar esses efeitos e melhorar a precisão das medidas (NEVES *et al.*, 2018).

Neste sentido, no presente trabalho foram escolhidos nove elementos para a função de PI, sendo eles: Au, Ga, Ge, In, Ir, Rh e Sc. Além desses, foram ainda usados como PI os isótopos  ${}^{43}\text{Ca}$  e  ${}^{31}\text{P}$ , por serem isótopos de elementos que estão presentes em maior concentração e mais homogeneamente distribuídos

na HA. As concentrações teóricas de Ca e P na HA utilizada são 39,8% e 18,5%, respectivamente. No presente trabalho, a concentração de Ca encontrada foi 37,8% e a de P de 18,0%, na análise por ICP OES. Não houve diferença significativa (segundo o teste *t-Student*, ao nível de confiança de 95%) entre os valores teóricos e os encontrados no presente trabalho. Sendo assim, as concentrações teóricas foram usadas para os cálculos necessários.

A adição de um PI cuja concentração na amostra é inferior ao LOD, é uma alternativa nas análises por LA-ICP-MS, pois é possível adicionar quantidades conhecidas de PI nos padrões e nas amostras (VOSS *et al.*, 2017; NEVES *et al.*, 2018). No entanto, a adição e homogeneização do PI em amostras sólidas não é simples, exceto no caso da fusão da amostra. Contudo, o tempo para o preparo das amostras e o risco de contaminação limitam a aplicação da fusão (GRAY, 1985; ZHU *et al.*, 2012). A adição do PI sob a forma de um filme sobre a superfície da amostra também é indicada, porém para essa aplicação é necessário que toda a amostra e o filme sejam vaporizados durante a ablação com laser e a superfície da amostra tenha espessura constante (BONTA *et al.*, 2014).

No presente trabalho foram avaliados os elementos Au, Ga, Ge, In, Ir, Sc e Rh como PI, os quais foram escolhidos por possuírem diferentes potenciais de ionização, abrangerem uma ampla faixa de massas ( $^{45}\text{Sc}$  a  $^{197}\text{Au}$ ) e não serem detectados na HA.

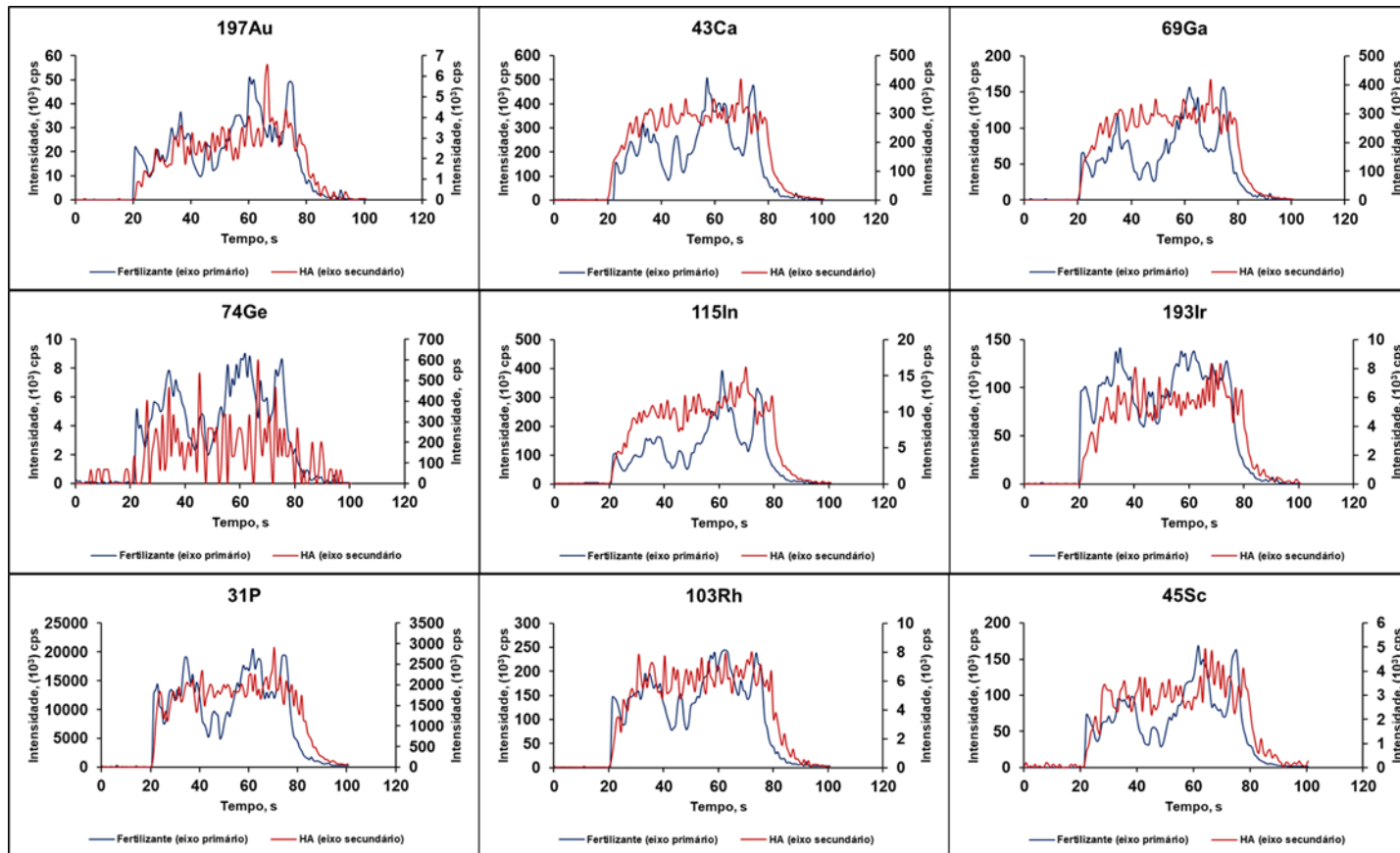
Independente do PI estar presente naturalmente ou ter sido adicionado nas amostras e padrões, é fundamental que a sua distribuição seja homogênea, de forma a obter resultados confiáveis.

Dessa forma, foram avaliadas as distribuições de Au, Ca, Ga, Ge, In, Ir, P, Rh e Sc na HA e na amostra de fertilizante. A concentração de Au, Ga, Ge, In, Ir, Rh e Sc escolhida foi  $5 \mu\text{g g}^{-1}$ , por ser uma concentração intermediária da faixa de calibração pré-definida neste estudo ( $0,25$  a  $10,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Os resultados desta avaliação estão mostrados na Figura 01.

Ao passar o feixe de radiação laser sobre todo o diâmetro das pastilhas de HA e de fertilizante, foi possível verificar a distribuição dos elementos adicionados e também do Ca e P naturalmente presente, como mostrado na Figura 01. Nesta figura pode-se observar que o Ca, P e todos os elementos adicionados na HA ficaram homogeneamente distribuídos. No entanto, a intensidade do sinal do Ge foi muito baixa ( $< 500$  contagens por segundo, cps).

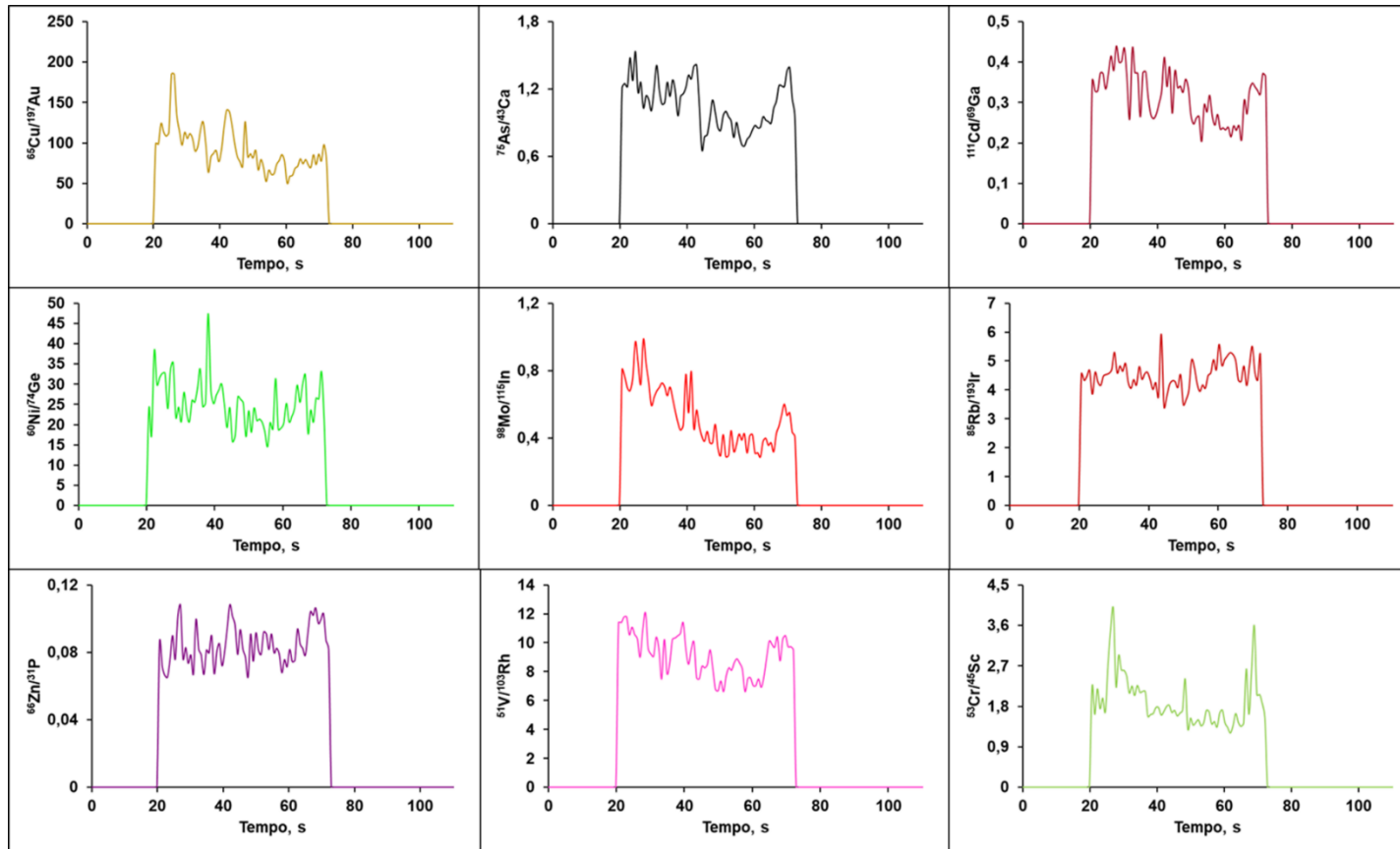
Por outro lado, na pastilha de fertilizante, a intensidade média do sinal do Ge foi 6000 cps. Os sinais dos demais elementos avaliados como PI também foram maiores no fertilizante do que na HA. Isso indica que houve uma diferença da interação da radiação laser entre a HA e o fertilizante, ocorrendo maior vaporização do fertilizante do que da HA. Além disso, a Figura 01 mostra que a distribuição dos elementos adicionados (como PI) é mais heterogênea na pastilha de fertilizante. Contudo, essa heterogeneidade ocorreu também para Ca e P, elementos naturalmente presentes no fertilizante. Houve similaridade na distribuição dos elementos avaliados (Au, Ca, Ga, Ge, In, Ir, P, Rh e Sc) na pastilha de fertilizante, e isso deve estar atrelado à quantidade de amostra vaporizada em cada região da pastilha e não à má distribuição dos elementos. Então, para verificar a homogeneidade da distribuição do PI na pastilha de fertilizante foi calculada a razão do sinal do analito/sinal do PI. Os resultados estão mostrados na Figura 02.

Figura 01– Sinais dos isótopos dos elementos nas pastilhas de HA e de fertilizante contendo  $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$  de Au, Ga, Ge, In, Ir e Sc, na análise por LA-ICP-MS.



Devido ao processo de ablação e ao fracionamento elementar, não foi possível concluir que a maneira como foram adicionados os padrões internos (PI) tenha influenciado na distribuição deles na pastilha. Como é possível ver na Figura 02, a razão do sinal do analito/sinal do PI variou e nem mesmo o Ca e P que estavam presentes naturalmente na amostra de fertilizante possibilitaram uma correção homogênea. Mesmo assim, o trabalho foi continuado e a eficiência do PI foi avaliada a partir da exatidão e precisão dos resultados da análise das amostras de fertilizante, riolito e granito.

Figura 02– Razão sinal do analito/sinal do PI na pastilha de fertilizante contendo 5,0 µg g<sup>-1</sup> de Au, Ga, Ge, In, Ir, Rh e SC analisada por LA-ICP-MS.



## 4.2 AVALIAÇÃO DO PREPARO DOS PADRÕES DE HIDROXIAPATITA DE CÁLCIO

Embora a análise de amostras sólidas por LA-ICP-MS tenha as vantagens de reduzir o tempo de análise, a contaminação e perda de analito e não requer decomposição da amostra, a aplicação desta técnica ainda é limitada devido, principalmente, aos efeitos de matriz, ao fracionamento elementar e reduzido número de padrões disponíveis para a calibração (ZHANG *et al.*, 2016).

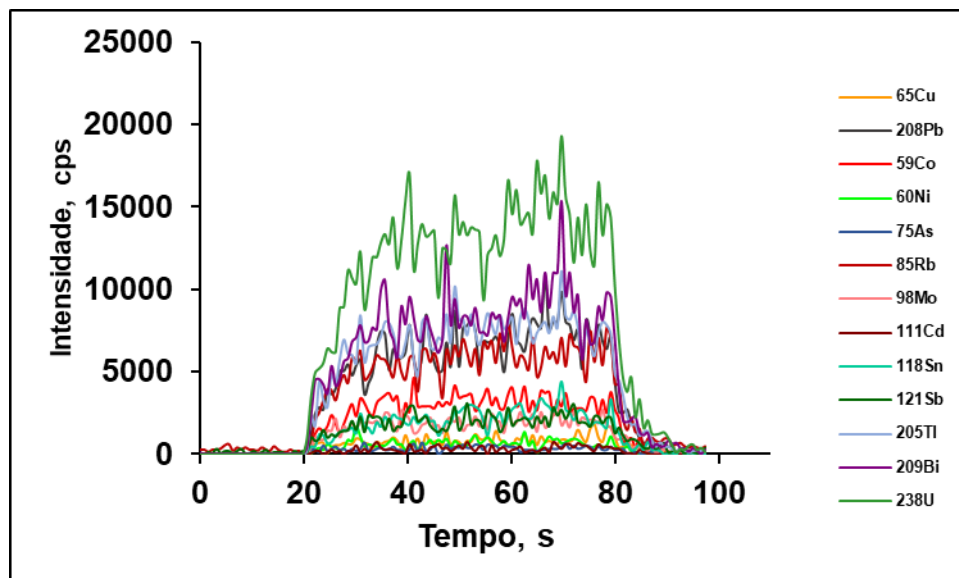
O fracionamento elementar é um fenômeno não estequiométrico que dificulta a amostragem real da composição da amostra no local de ablação. Além desse, outros processos envolvidos na análise por LA-ICP-MS podem influenciar no fracionamento elementar (ZHANG *et al.*, 2016).

Visando reduzir os efeitos do fracionamento elementar e verificar as condições operacionais que proporcionassem resultados com melhor relação sinal/ruído e baixo RSD, foram avaliados a energia do laser, o diâmetro do feixe do laser, a vazão do gás carreador e velocidade de varredura.

As pastilhas de HA contendo os elementos na concentração de  $5 \mu\text{g g}^{-1}$ , os quais foram adicionados para a padronização interna, foram submetidas à ablação, sob 50% de energia do laser, sendo o diâmetro do feixe  $100 \mu\text{m}$ , a velocidade de varredura  $100 \mu\text{m s}^{-1}$  e a de vazão do gás carreador  $1,20 \text{ L min}^{-1}$ . Uma linha foi ablada na superfície da pastilha, compreendendo todo o seu diâmetro, cujos resultados estão mostrados na Figura 03.

Assim como os resultados mostrados no Item 4.1, referentes à distribuição dos PI adicionados à HA, o procedimento de adição dos analitos também mostrou-se adequado para o preparo dos padrões de calibração. Como pode ser visto na Figura 03, os analitos ficaram distribuídos homogeneamente na pastilha da HA e, portanto, os padrões preparados foram utilizados na obtenção das curvas de calibração.

Figura 03- Análise da pastilha de HA contendo 5,0 µg g<sup>-1</sup> dos elementos por LA-ICP-MS.



#### 4.3 AVALIAÇÃO DA ENERGIA DO FEIXE DO LASER

A energia máxima do feixe de radiação laser gerada no sistema LA utilizado no presente trabalho é 15,0 mJ (100%). A energia do laser foi avaliada na faixa 10 a 100%, enquanto a vazão do gás carreador, o diâmetro do feixe do laser e a velocidade de varredura foram mantidos constantes em 1,20 L min<sup>-1</sup>, 100 µm e 100 µm s<sup>-1</sup>, respectivamente.

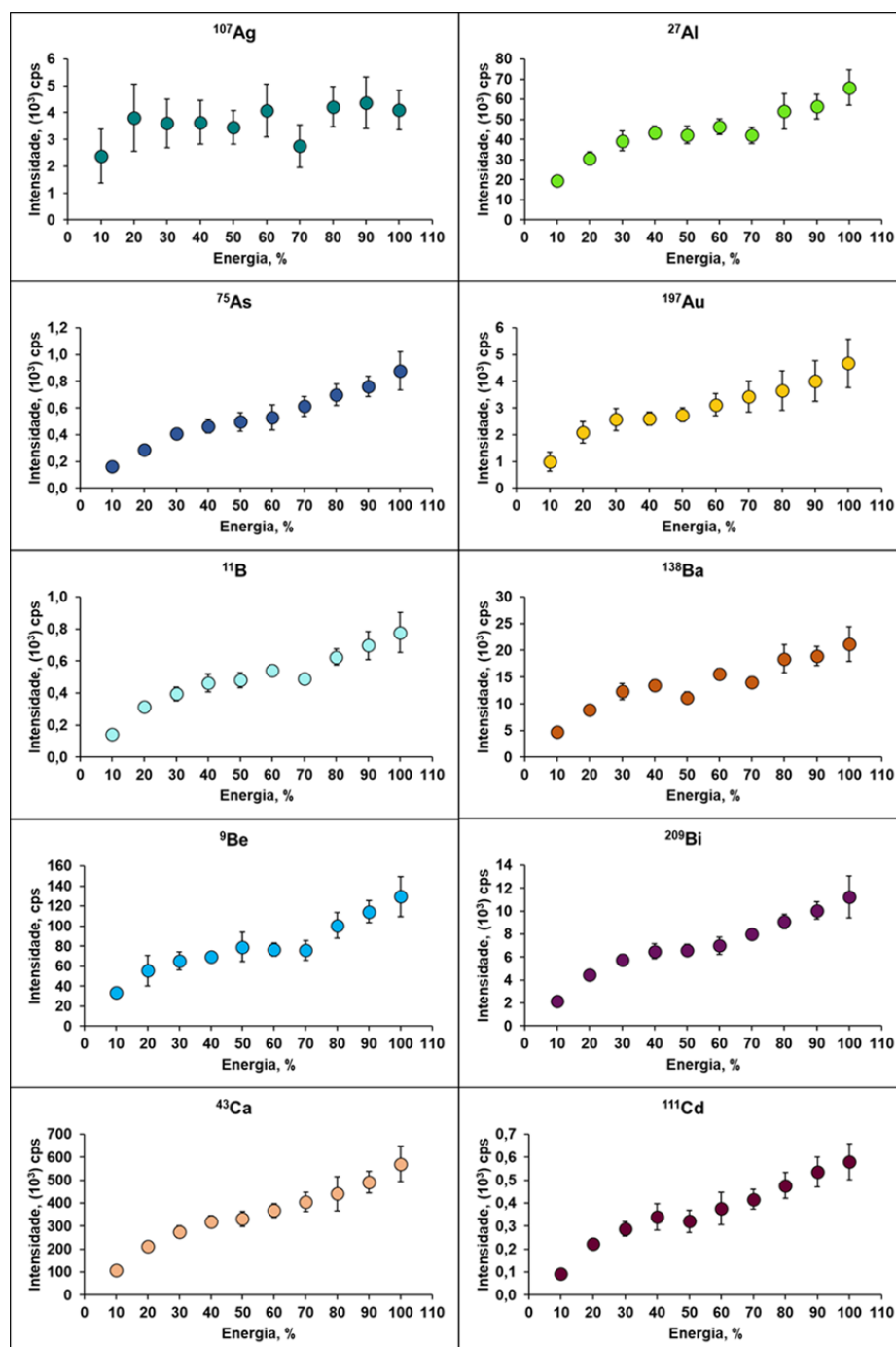
A análise por LA-ICP-MS requer o uso de apenas alguns mg de amostra. Uma vez que a quantidade de material ablado por cada pulso do laser é na escala de pg a ng. A quantidade aumenta com a energia do feixe do laser que entra em contato com a superfície da amostra e vaporiza o material. Quanto mais amostra for vaporizada, maior será a intensidade dos analitos para uma determinada na faixa de concentração. No entanto, a quantidade de amostra que chega ao plasma pode interferir na estabilidade do mesmo, influenciando diretamente na precisão dos resultados (ZOROV *et al.*, 2010; NEVES *et al.*, 2018). Elementos relativamente voláteis e com m/z menores são mais facilmente vaporizados sob baixa energia aplicada. Além disso, uma alta energia aplicada pode aumentar o efeito espaço/carga, pois uma maior massa de amostra é introduzida no ICP; quando há o efeito espaço/carga a transmissão dos íons

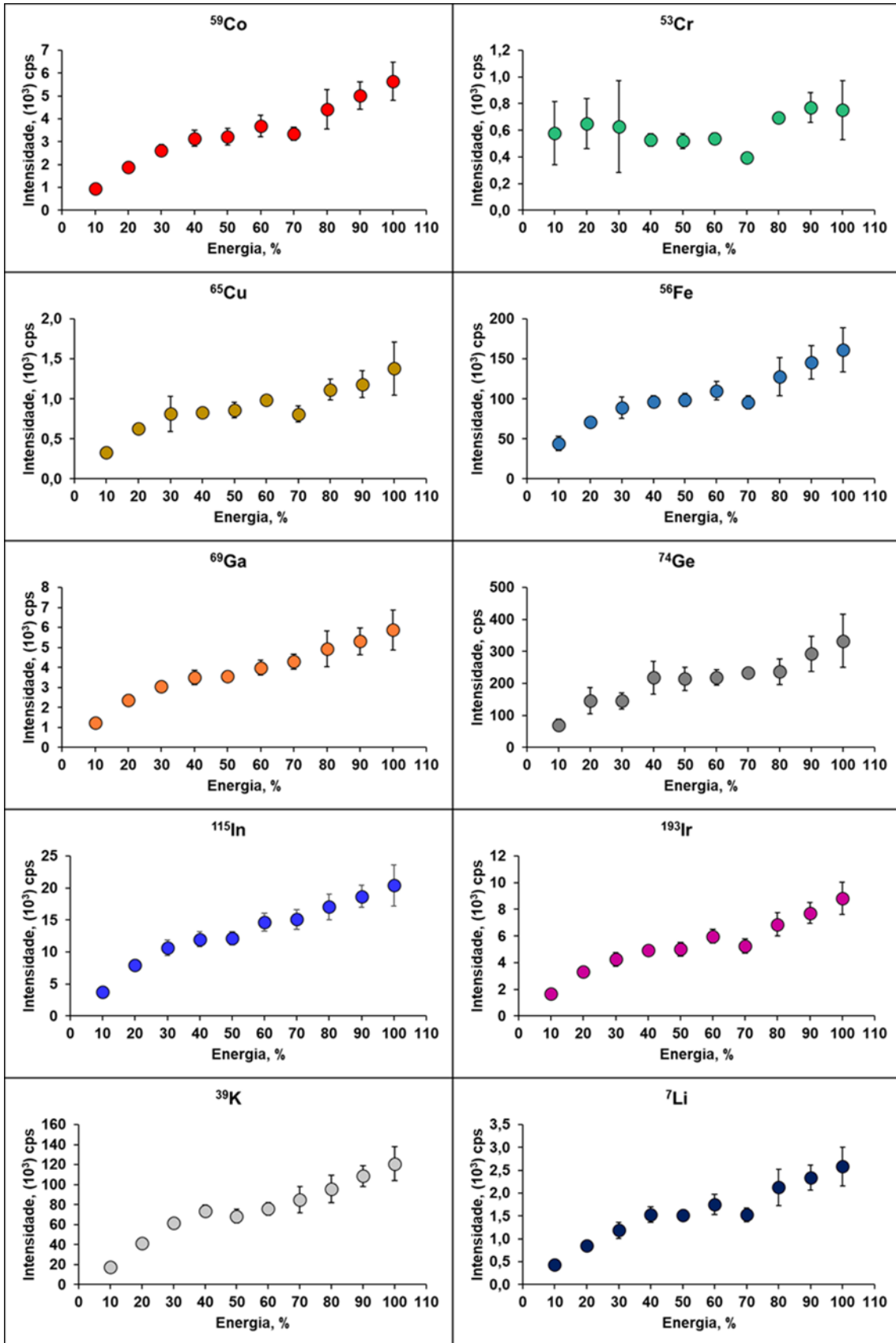


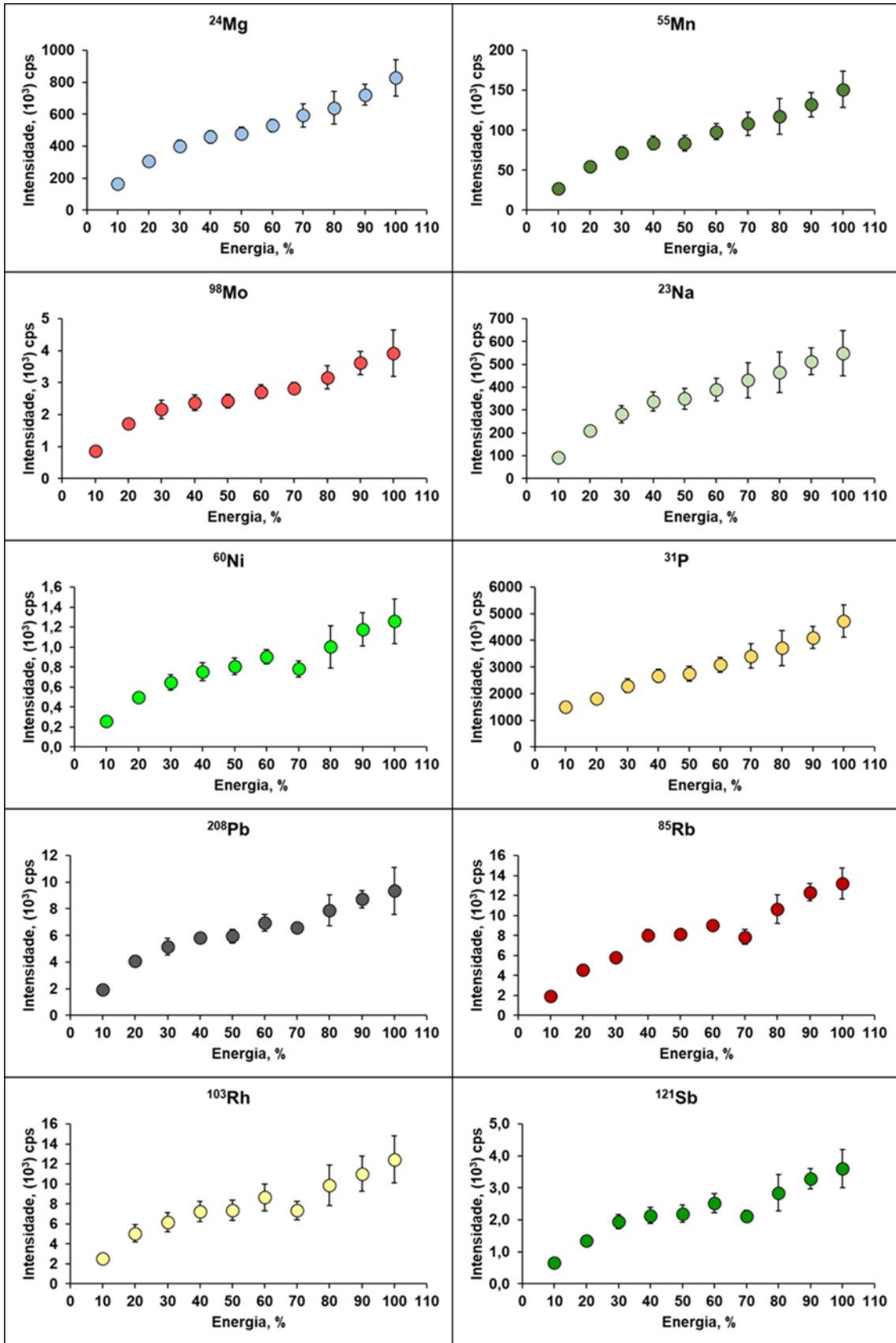
mais leves através da óptica iônica do instrumento é dificultada (MONTASER, 1998; DURRANT, 1999).

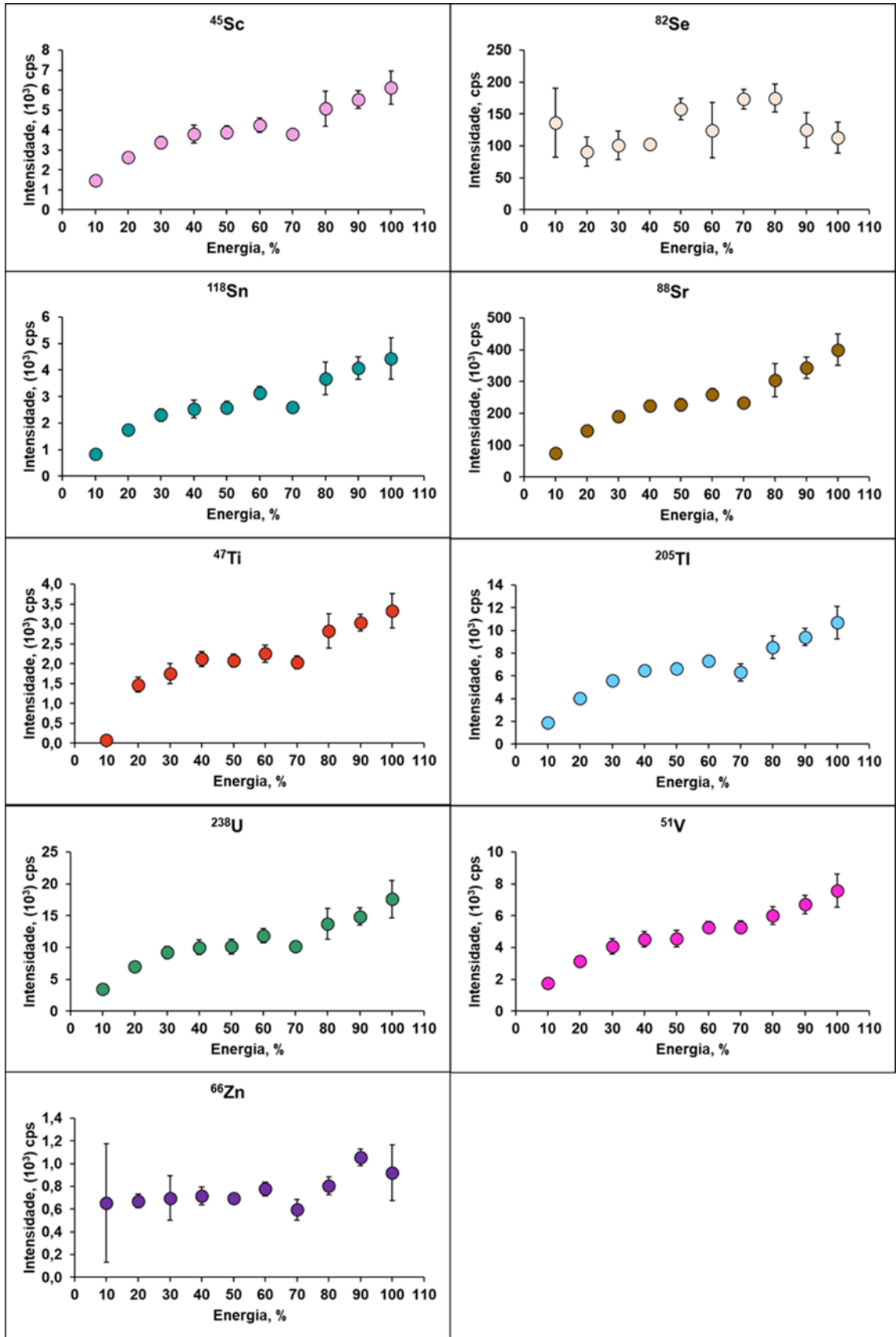
Na Figura 04 estão mostrados os resultados obtidos na avaliação da energia do laser ao analisar uma pastilha de HA contendo  $5 \mu\text{g g}^{-1}$  dos elementos que foram adicionados.

Figura 04- Efeito da energia da radiação do feixe do laser (%) nas intensidades dos sinais dos elementos na análise da pastilha de HA contendo  $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$  dos analitos (n = 3).









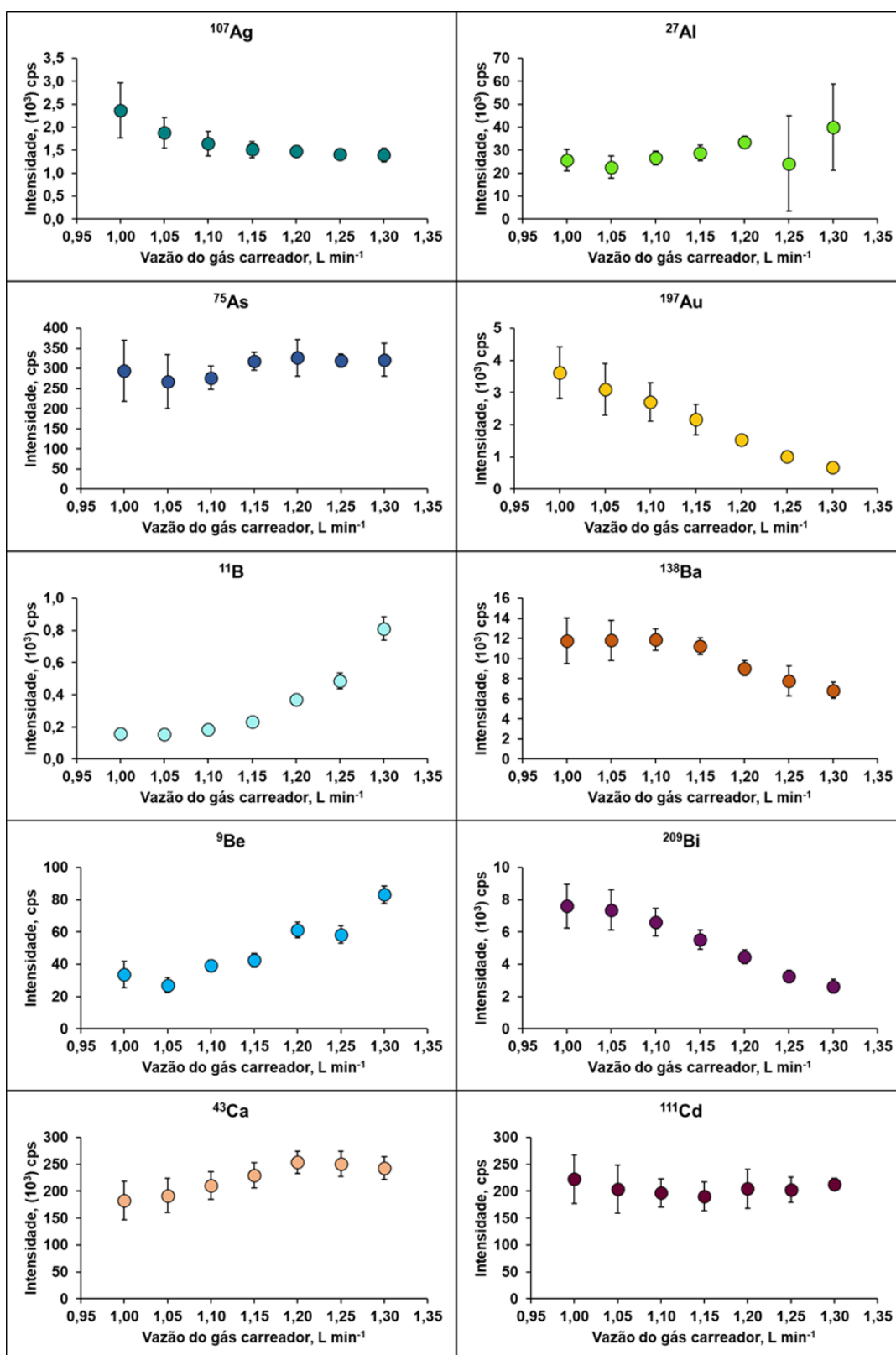
Como mostrado na Figura 04, há uma tendência de aumento das intensidades dos sinais dos elementos, com algumas exceções. A similaridade dos perfis de aumento da intensidade dos elementos deve estar relacionada com a maior quantidade de material vaporizado com o aumento da energia do feixe de laser aplicado. Possivelmente, o transporte desses elementos até o plasma ocorre de maneira semelhante. A maior energia aplicada aumenta a temperatura no local da ablação, o que possibilita a vaporização de muitos materiais. Como este trabalho visou a aplicação da metodologia para a análise de materiais de diferentes matrizes, 80% de energia da radiação laser foi escolhida para a continuidade do trabalho. Pois, nessa condição a sensibilidade é boa e não se observou maior deposição de partículas na linha de transporte do aerossol do sistema LA para o ICP, tubo injetor e interface do instrumento de ICP-MS, como verificado visualmente quando 100% de energia foi aplicada.

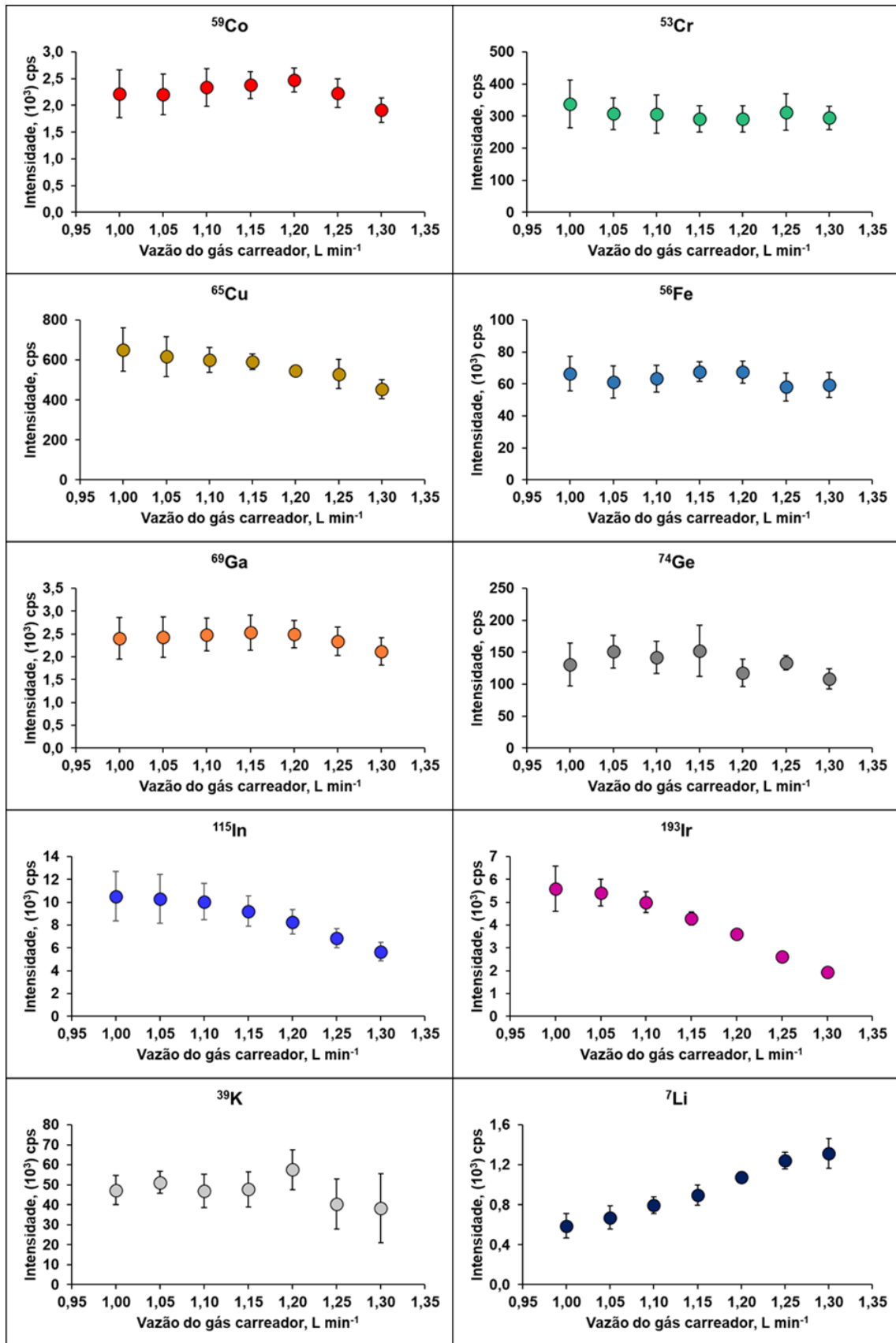
Por outro lado, na Figura 04 observa-se que não há tendência de aumento dos sinais dos elementos Ag, Cr, Se e Zn. Isso pode estar relacionado um ineficiente processo de ablação e transporte destes elementos até o ICP, nas condições avaliadas.

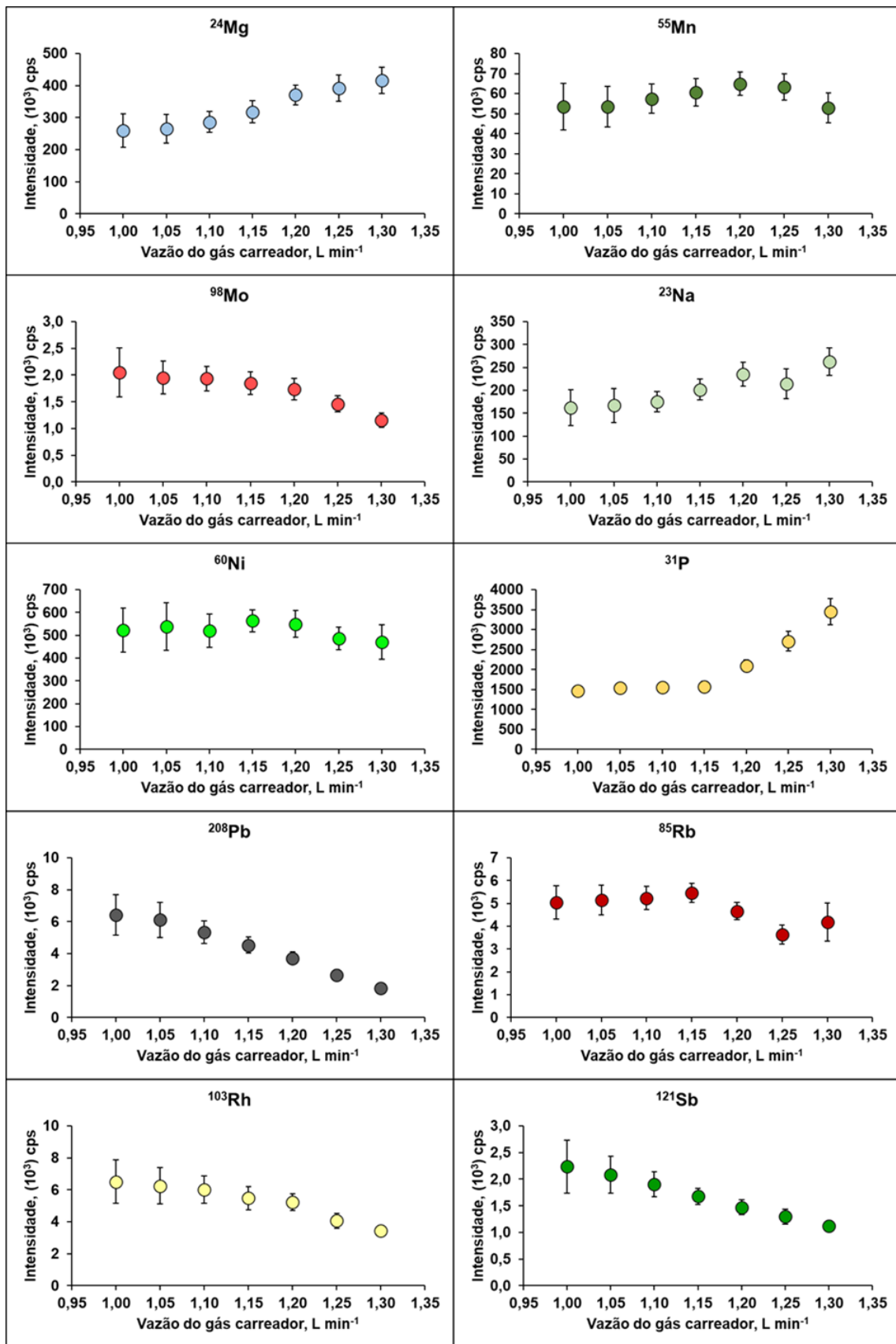
#### 4.4 AVALIAÇÃO DA VAZÃO DO GÁS CARREADOR

A vazão do gás carreador no sistema de LA-ICP-MS está diretamente relacionada com a dispersão dos vapores e partículas produzidos na ablação da amostra, além de influenciar no tempo de permanência dos analitos no plasma. Portanto, a pastilha de HA contendo  $5 \mu\text{g g}^{-1}$  dos analitos, foi analisada sob 50% de energia do laser, sendo o diâmetro do feixe  $100 \mu\text{m}$  e a velocidade de varredura  $100 \mu\text{m s}^{-1}$ , variando-se a vazão do gás carreador de 1,00 a  $1,30 \text{ L min}^{-1}$ . Os resultados estão mostrados na Figura 05.

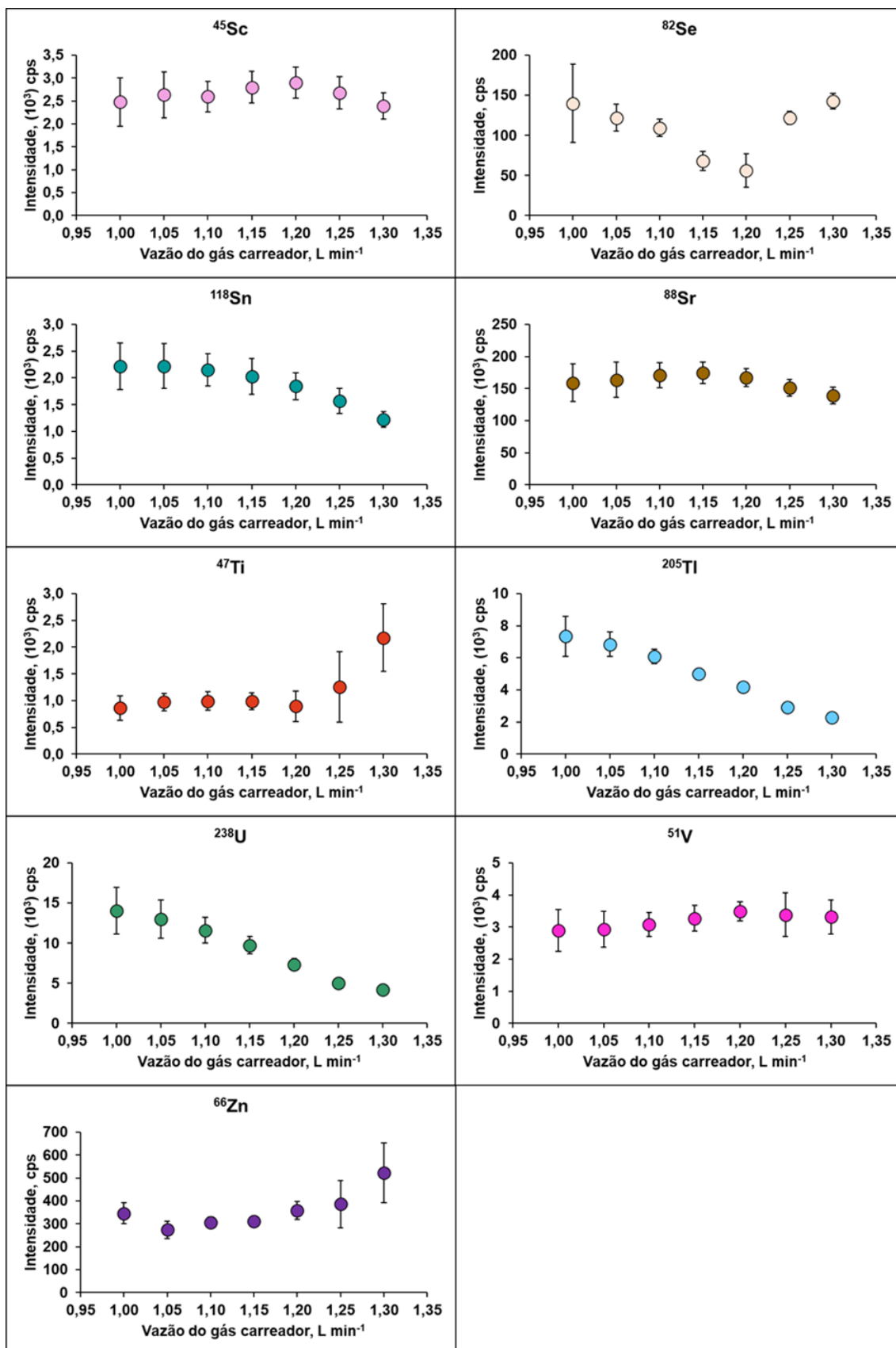
Figura 05- Efeito da vazão do gás carreador ( $\text{L min}^{-1}$ ) nas intensidades dos sinais dos elementos na análise da pastilha de HA contendo  $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$  dos elementos ( $n = 3$ ).











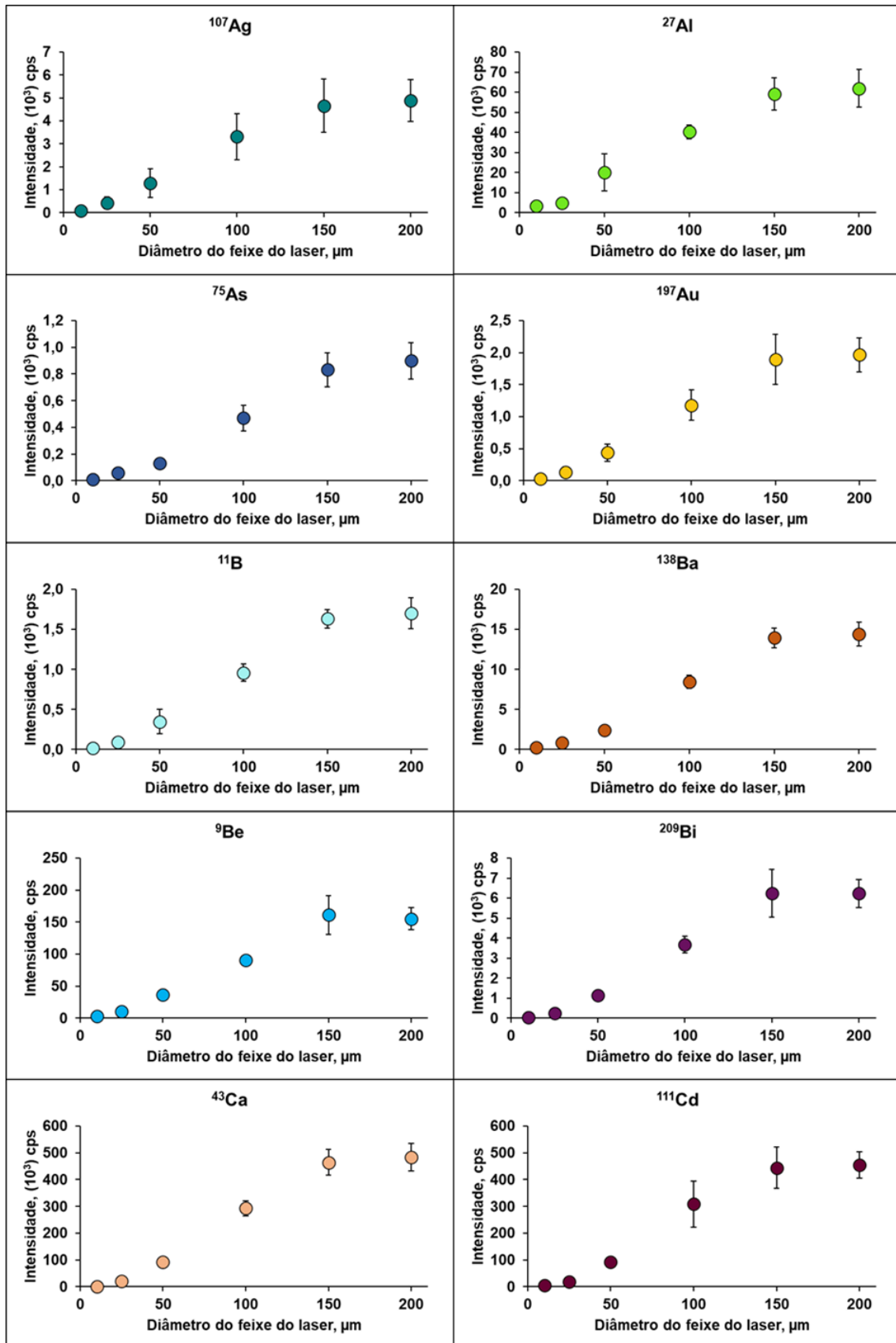
Na Figura 05 observa-se que houve aumento das intensidades dos sinais do B, Be, Li, Mg, Na e P com o aumento da vazão do gás carreador, enquanto as intensidades dos sinais do Au, Ba, Bi, In, Ir, Mo, Pb, Rh, Sb, Sn, Tl e U diminuíram. Notadamente, as intensidades dos sinais de íons de elementos mais leves ( $m/z \leq 31$ ) aumentam com o aumento da vazão do gás carreador, enquanto aquelas de íons de elementos mais pesados ( $m/z \geq 98$ ) tendem a diminuir. Observa-se ainda que as intensidades dos sinais dos íons com massa intermediária ( $m/z$  de 39 a 88), não sofrem alterações significativas com aumento da vazão do gás carreador. Sendo assim, buscando-se uma condição de compromisso para uma análise multielementar, a vazão do gás carreador escolhida para a sequência do trabalho foi  $1,15 \text{ L min}^{-1}$ . O perfil do comportamento do Se é diferente dos outros elementos, possivelmente devido à baixa intensidade do sinal deste elemento na concentração avaliada.

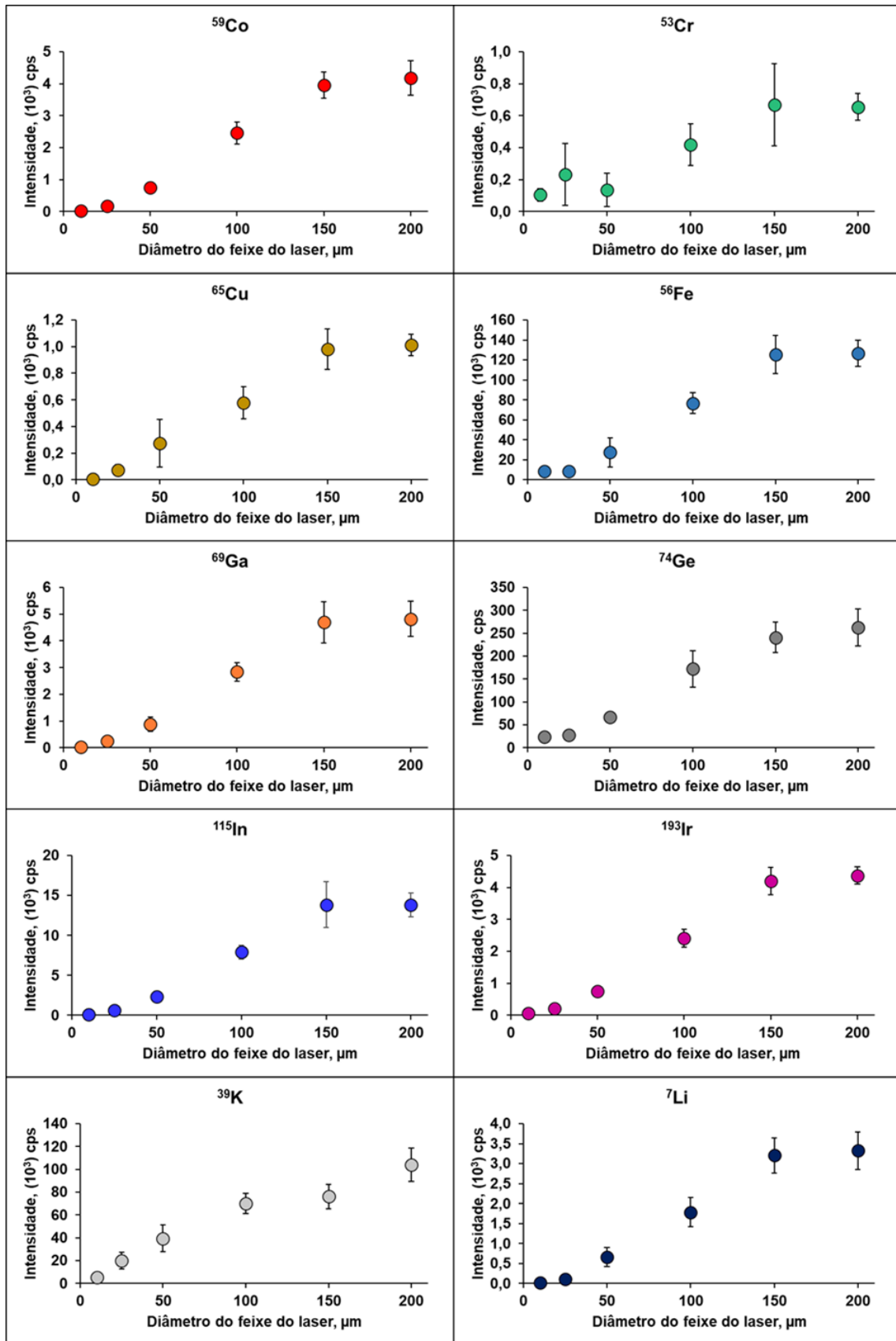
#### 4.5 TAMANHO DO DIÂMETRO DO FEIXE DO LASER

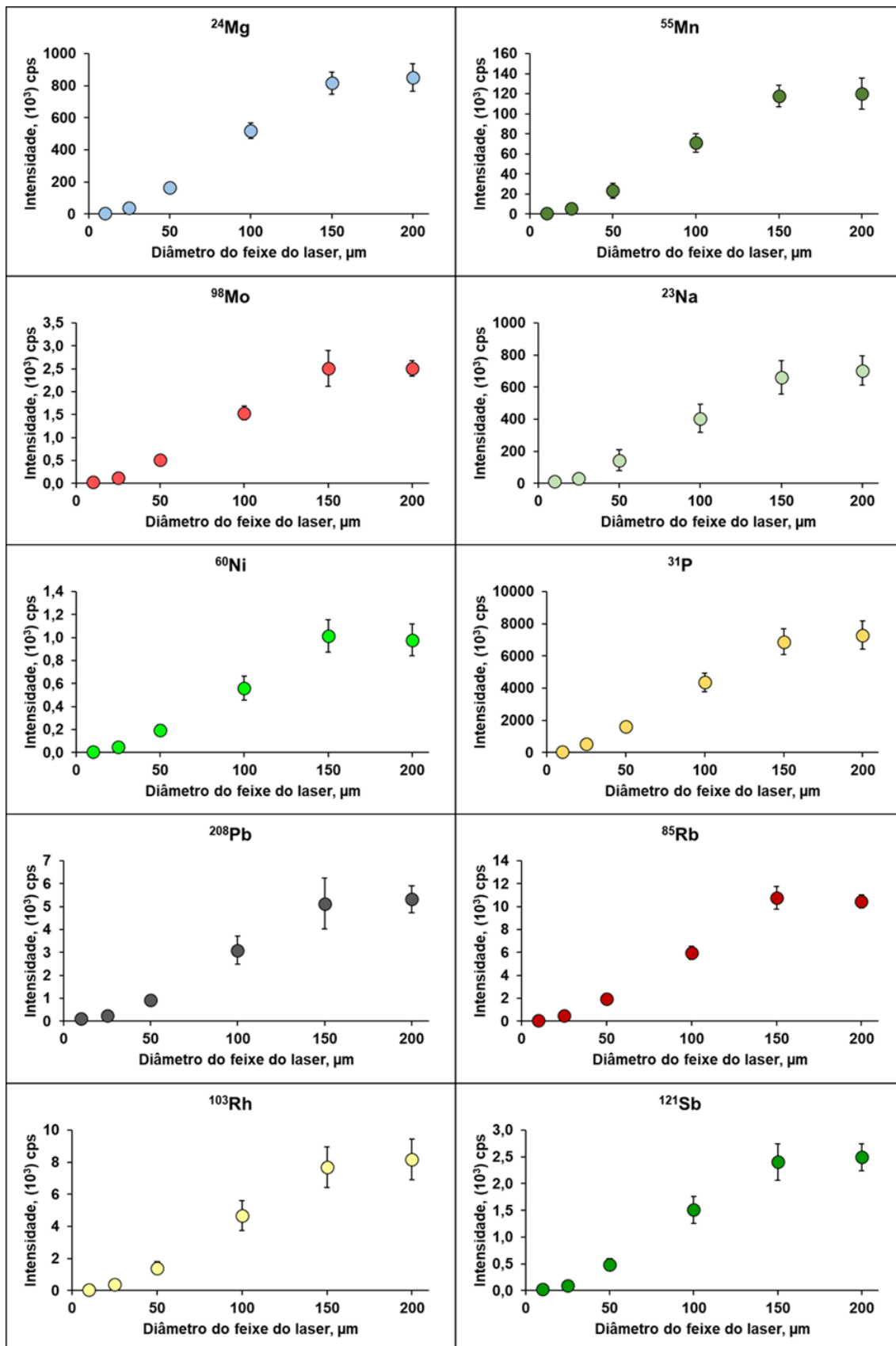
O tamanho do diâmetro do feixe do laser influencia na quantidade de material que será vaporizado da amostra e carregado ao ICP-MS. Isso, interfere na relação sinal/ruído e na precisão dos resultados. Pois, quanto mais amostra chegar ao ICP, maior será a intensidade dos sinais dos elementos para uma mesma concentração deles na amostra. No entanto, deve-se considerar que na ablação da amostra, além dos vapores gerados, também são retiradas partículas do material, e a presença de tais partículas no plasma, geralmente aumenta a instabilidade do sinal, afetando a precisão das medidas (NEVES *et al.*, 2018). Além disso, pode ocorrer deposição de partículas na linha de transporte do aerossol e na interface do instrumento de ICP-MS.

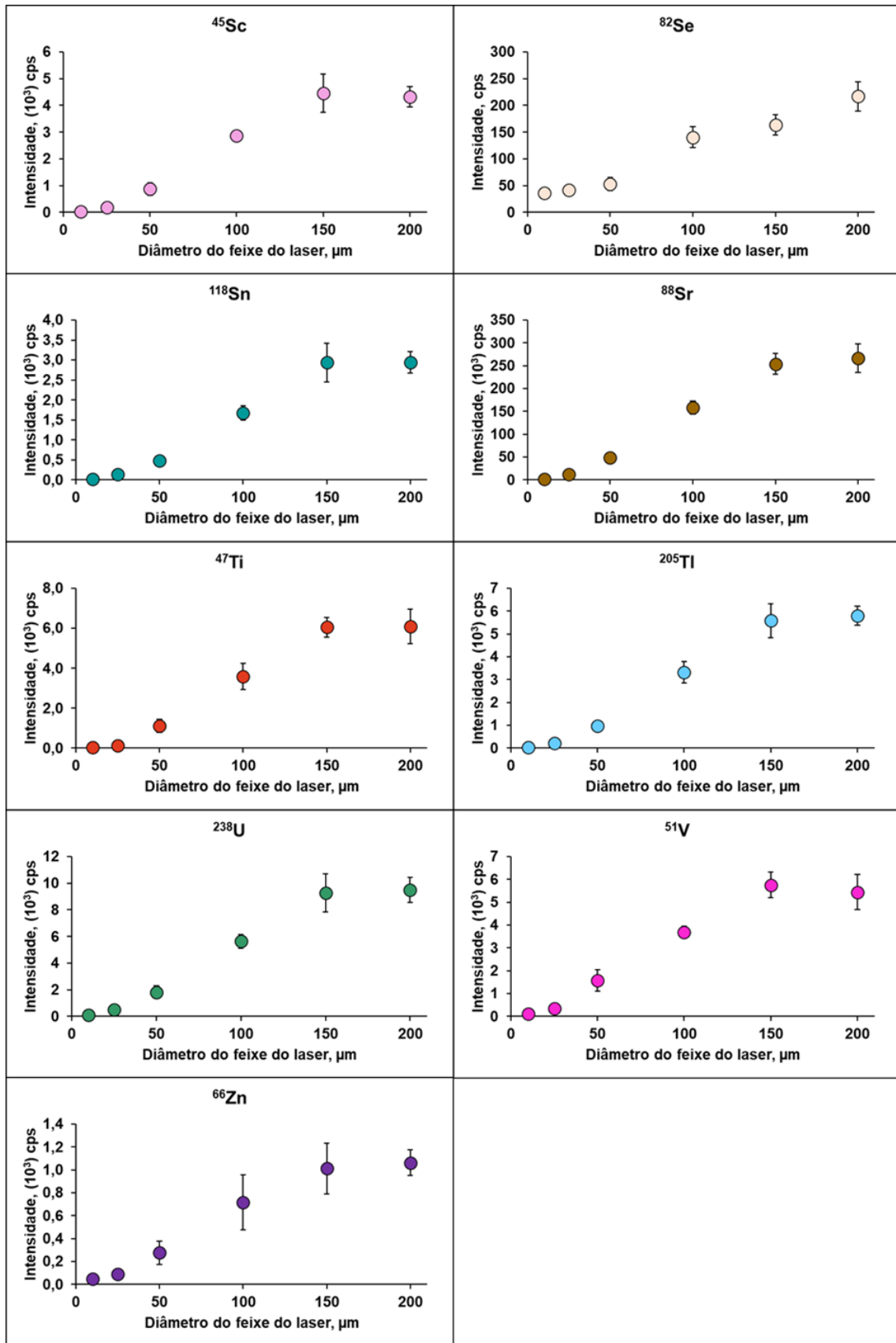
Portanto, a influência do tamanho do diâmetro do feixe do laser foi também avaliada mediante análise de uma pastilha de HA contendo  $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$  dos analitos e PI. Mantendo-se constante a energia do laser em 50%, a vazão do gás carreador em  $1,20 \text{ L min}^{-1}$  e a velocidade de varredura em  $100 \mu\text{m s}^{-1}$ , foi avaliada a influência do tamanho do diâmetro do feixe do laser, sendo ele 10, 25, 50, 100, 150 e 200  $\mu\text{m}$ . Os resultados desta avaliação estão mostrados na Figura 06.

Figura 06- Efeito do diâmetro do feixe do laser ( $\mu\text{m}$ ) nas intensidades dos sinais dos elementos na análise da pastilha de HA contendo  $5,0 \mu\text{g}^{-1}$  dos elementos ( $n = 3$ ).







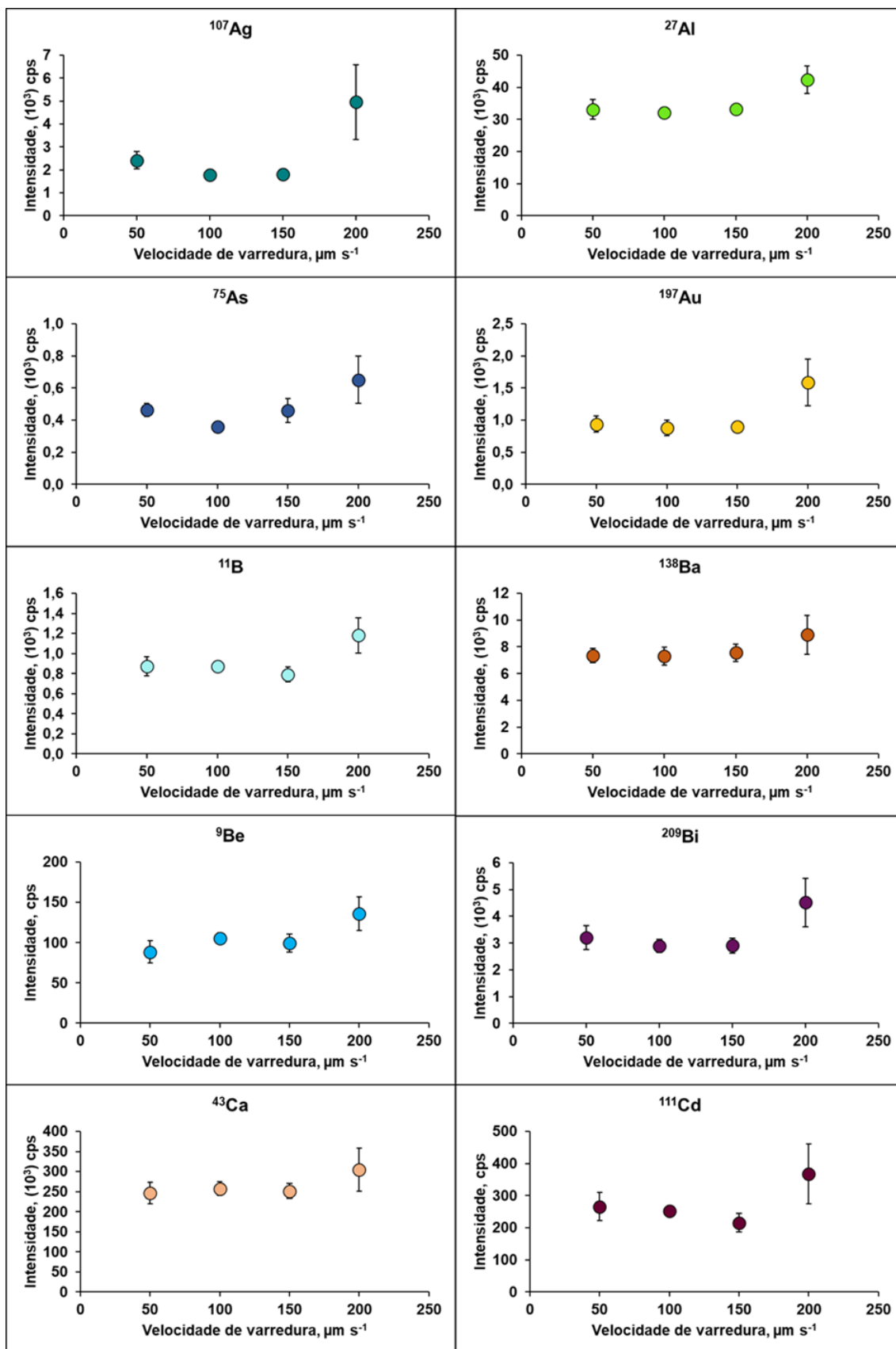


A Figura 06 mostra que todos os elementos avaliados têm o mesmo comportamento frente ao aumento do tamanho do diâmetro do feixe do laser. A quantidade de material removido foi muito pouca quando o diâmetro do feixe foi 10 e 25  $\mu\text{m}$  e, assim sendo, os sinais dos elementos não foram detectados nessas condições. No entanto, para os diâmetros de 50, 100 e 150  $\mu\text{m}$ , foi possível verificar um aumento linear das intensidades dos sinais, indicando que maior quantidade de material foi vaporizada da superfície da amostra e levada ao ICP. Como não houve aumento significativo do RSD das medidas, é possível que a maior quantidade de amostra ablada não desestabilizou o plasma. Porém, para o diâmetro de 200  $\mu\text{m}$ , foi verificado que as intensidades dos sinais não aumentaram mais, não havendo diferença significativa entre os resultados obtidos sob esta condição e os obtidos quando o diâmetro do feixe era 150  $\mu\text{m}$ . Isso pode estar relacionado a maior dispersão da energia do laser na superfície da amostra, impedindo que haja maior vaporização de material. Portanto, o tamanho do diâmetro do feixe do laser escolhido para a continuidade do trabalho foi 150  $\mu\text{m}$ .

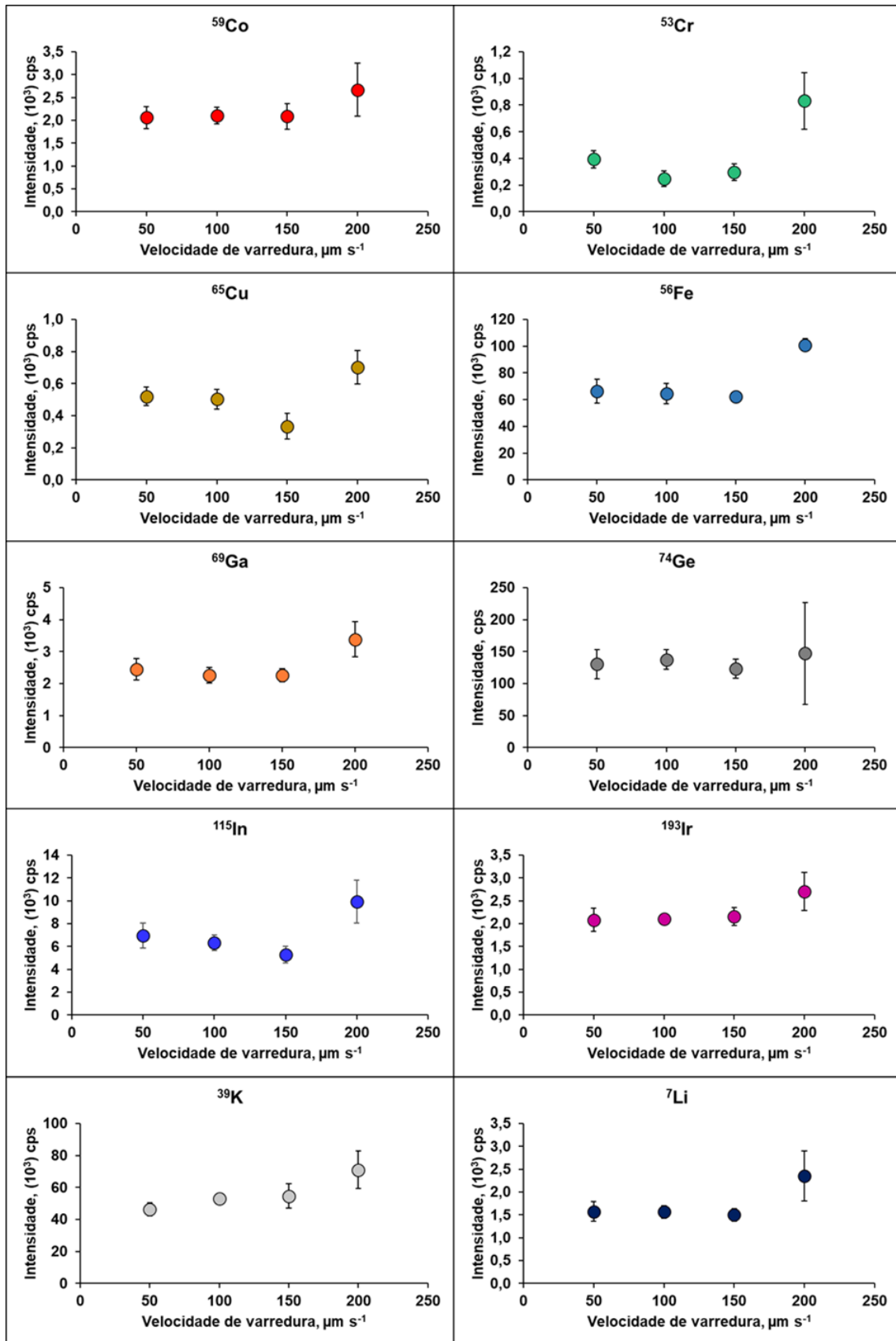
#### 4.6 VELOCIDADE DE VARREDURA DA AMOSTRA

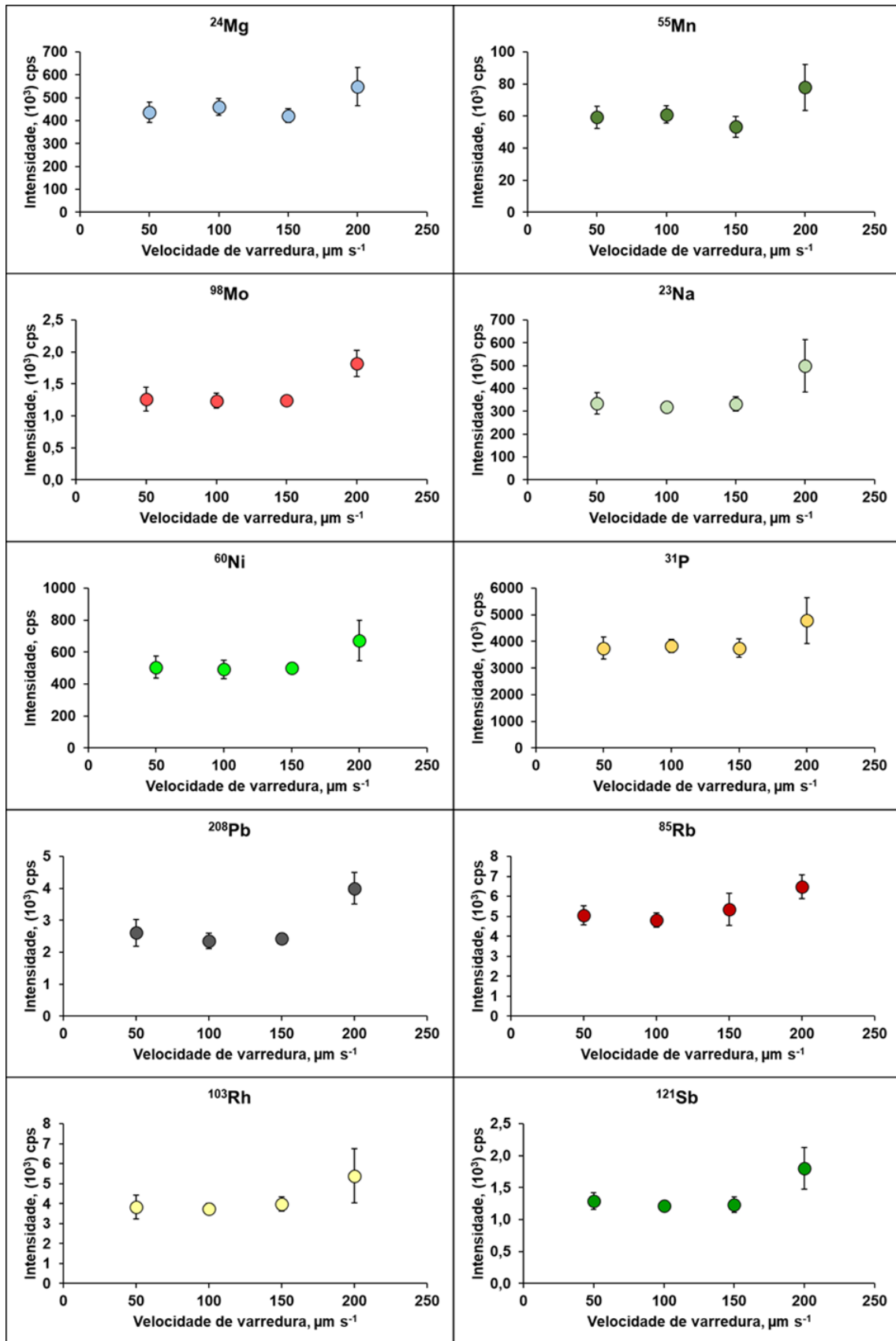
A velocidade de varredura da amostra é a distância em que o feixe do laser percorre a superfície da amostra em um determinado tempo. Quanto maior for a velocidade de varredura, maior será a distância entre os pontos na amostra em que haverá ablação pelo feixe de laser. Isso pode influenciar na precisão dos resultados, pois implica na aquisição de dados mais heterogêneos ou homogêneos (DURRANT, 1999). Portanto, foi avaliada a influência da velocidade de varredura pelo feixe de laser na análise de uma pastilha de HA contendo 5,0  $\mu\text{g g}^{-1}$  dos analitos, nas condições de 50, 100, 150 e 200  $\mu\text{m s}^{-1}$ . A energia do laser, a vazão do gás carreador e o diâmetro do feixe do laser foram mantidos em 50%, 1,20  $\text{L min}^{-1}$  e 100  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os resultados obtidos nesta avaliação estão mostrados na Figura 07.

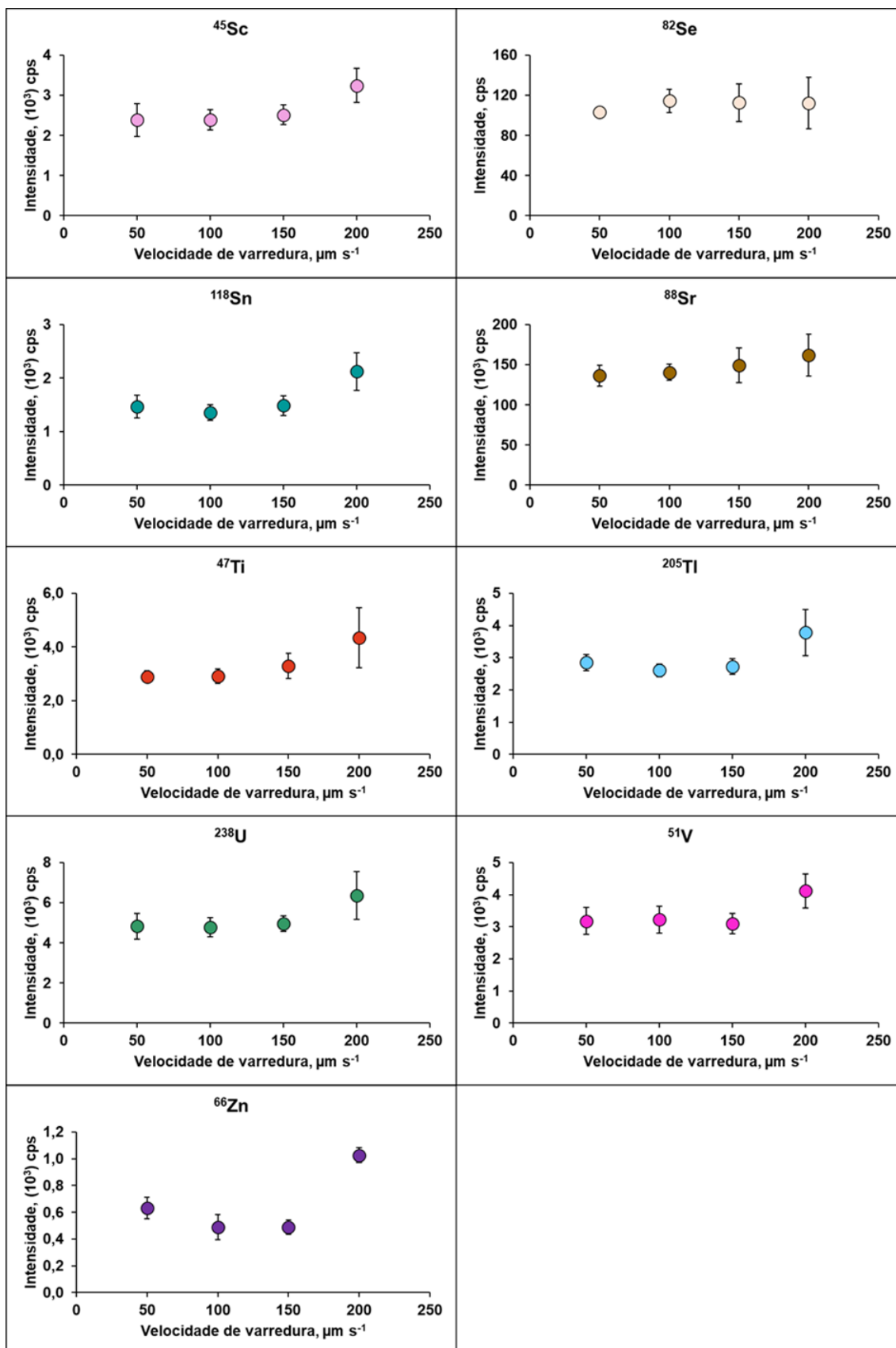
Figura 07- Efeito da velocidade de varredura da amostra ( $\mu\text{m s}^{-1}$ ) nas intensidades dos sinais dos elementos na análise da pastilha de HA contendo  $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$  dos elementos ( $n = 3$ ).











Como pode ser visto na Figura 07 os elementos avaliados apresentaram similar perfil de intensidade do sinal quando foi aumentada a velocidade de varredura do feixe do laser. Não houve diferença significativa entre os resultados para as velocidades de 50, 100 e 150  $\mu\text{m s}^{-1}$ . Quando a velocidade de varredura foi 200  $\mu\text{m s}^{-1}$  o RSD aumentou. Portanto, visando maior precisão dos resultados e menor tempo de análise, foi escolhido 150  $\mu\text{m s}^{-1}$  como velocidade de varredura do feixe do laser para a continuidade do trabalho.

#### 4.7 PARÂMETROS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Como discutido no Item 2.2, a HA fortificada com elementos de interesse já foi utilizada na preparação de padrões de calibração em análises por LA-ICP-MS, sendo Ca o PI. No presente trabalho propôs-se algo novo, que foi usar Au, Ga, Ge, In, Ir, P, Rh e Sc como PI, adicionando esses elementos à HA.

Após avaliar e estabelecer a energia do laser, o diâmetro do feixe do laser, a velocidade de varredura e a vazão do gás carreador, conforme os itens 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, as pastilhas de HA preparadas como descrito no item 3.3.1 foram analisadas por LA-ICP-MS.

Cada pastilha foi colocada sobre uma lâmina de vidro usada como suporte e inserida na câmara de ablação. As pastilhas continham 0,25, 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, 7,50 e 10,0  $\mu\text{g g}^{-1}$  dos analitos e 5,00  $\mu\text{g g}^{-1}$  dos PI (exceto Ca e P, naturalmente presentes). Uma pastilha de HA onde os analitos não foram adicionados foi usada como branco. Em cada pastilha, foram ablatadas três linhas na superfície da mesma. Os parâmetros das curvas de calibração, o LOD, o LOQ e faixa de concentração das curvas de calibração estão resumidas nas Tabelas 04, para os 8 PI.

Tabela 04- Parâmetros da curva de calibração obtida através da análise de pastilhas de HA por LA-ICP-MS (n = 3).

<b>Padronização com <sup>31</sup>P</b>					
<b>Isótopo</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOD (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOQ (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Faixa de concentração (µg g<sup>-1</sup>)</b>
<sup>75</sup> As	$y = 4.10^{-5}x - 3.10^{-6}$	0,9963	0,312	0,916	1,00 – 10,0
<sup>137</sup> Ba	$y = 0,0008x + 0,0001$	0,9952	1,10	3,69	5,00 – 10,0
<sup>9</sup> Be	$y = 7.10^{-6}x + 2.10^{-6}$	0,9911	0,495	1,65	2,50 – 10,0
<sup>209</sup> Bi	$y = 0,0008x - 9.10^{-6}$	0,9978	0,024	0,047	0,25 – 10,0
<sup>111</sup> Cd	$y = 3.10^{-5}x - 2.10^{-6}$	0,9980	0,283	0,722	1,00 – 10,0
<sup>59</sup> Co	$y = 0,0003x + 4.10^{-5}$	0,9965	0,585	0,957	1,00 – 10,0
<sup>65</sup> Cu	$y = 6.10^{-5}x - 3.10^{-6}$	0,9954	0,709	2,36	2,50 – 10,0
<sup>7</sup> Li	$y = 8.10^{-5}x + 1.10^{-5}$	0,9981	0,147	0,489	0,50 – 10,0
<sup>98</sup> Mo	$y = 0,0001x + 1.10^{-5}$	0,9915	0,405	1,00	1,00 – 10,0
<sup>60</sup> Ni	$y = 5.10^{-5}x + 3.10^{-6}$	0,9995	0,764	2,70	5,00 – 10,0
<sup>208</sup> Pb	$y = 0,0006x + 9.10^{-6}$	0,9978	0,692	2,31	2,50 – 10,0
<sup>85</sup> Rb	$y = 0,0007x - 9.10^{-5}$	0,9981	0,236	0,431	0,50 – 10,0
<sup>121</sup> Sb	$y = 0,0002x - 3.10^{-5}$	0,9987	0,340	0,793	1,00 – 10,0
<sup>118</sup> Sn	$y = 0,0002x - 2.10^{-5}$	0,9984	0,150	0,484	0,50 – 10,0
<sup>205</sup> Tl	$y = 0,0009x - 8.10^{-5}$	0,9994	0,066	0,086	0,25 – 10,0
<sup>238</sup> U	$y = 0,001x + 2.10^{-5}$	0,9996	0,139	0,410	0,50 – 10,0
<sup>51</sup> V	$y = 0,0002x + 2.10^{-5}$	0,9996	0,591	1,97	2,50 – 10,0

**Padronização com <sup>43</sup>Ca**

<b>Isótopo</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOD (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOQ (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Faixa de concentração (µg g<sup>-1</sup>)</b>
<sup>75</sup> As	$y = 0,0003x - 4 \cdot 10^{-5}$	0,9966	0,374	0,920	1,00 – 10,0
<sup>137</sup> Ba	$y = 0,0057x - 0,0005$	0,9982	0,396	0,916	1,00 – 10,0
<sup>9</sup> Be	$y = 5 \cdot 10^{-5}x + 8 \cdot 10^{-6}$	0,9921	0,161	0,537	1,00 – 10,0
<sup>209</sup> Bi	$y = 0,0055x - 0,0002$	0,9985	0,050	0,074	0,25 – 10,0
<sup>111</sup> Cd	$y = 0,0002x - 3 \cdot 10^{-5}$	0,9988	0,352	0,754	1,00 – 10,0
<sup>59</sup> Co	$y = 0,0018x + 0,0001$	0,9986	0,243	0,755	1,00 – 10,0
<sup>65</sup> Cu	$y = 0,0004x - 5 \cdot 10^{-5}$	0,9965	0,619	2,06	2,50 – 10,0
<sup>7</sup> Li	$y = 0,0006x + 4 \cdot 10^{-5}$	0,9993	0,203	0,500	0,50 – 10,0
<sup>98</sup> Mo	$y = 0,0009x - 2 \cdot 10^{-5}$	0,9960	0,164	0,496	0,50 – 10,0
<sup>60</sup> Ni	$y = 0,0003x - 6 \cdot 10^{-6}$	0,9998	1,14	3,80	5,00 – 10,0
<sup>208</sup> Pb	$y = 0,0039x - 0,0002$	0,9984	0,597	1,99	2,50 – 10,0
<sup>85</sup> Rb	$y = 0,0044x - 0,0008$	0,9965	0,267	0,375	0,50 – 10,0
<sup>121</sup> Sb	$y = 0,0013x - 0,0003$	0,9988	0,391	0,740	1,00 – 10,0
<sup>118</sup> Sn	$y = 0,0015x - 0,0002$	0,9985	0,167	0,422	0,50 – 10,0
<sup>205</sup> Tl	$y = 0,0058x - 0,0007$	0,9989	0,131	0,149	0,25 – 10,0
<sup>238</sup> U	$y = 0,0071x + 0,0003$	0,9957	0,064	0,189	0,25 – 10,0
<sup>51</sup> V	$y = 0,0016x + 0,0001$	0,9953	0,280	0,934	1,00 – 10,0

**Padronização com <sup>45</sup>Sc**

<b>Isótopo</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOD (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOQ (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Faixa de calibração (µg g<sup>-1</sup>)</b>
<sup>75</sup> As	$y = 0,0337x - 0,0076$	0,9928	0,489	0,955	1,00 – 10,0
<sup>137</sup> Ba	$y = 0,6686x - 0,1509$	0,9917	1,06	3,17	5,00 – 10,0
<sup>9</sup> Be	$y = 0,0056x + 0,0002$	0,9997	0,440	1,46	2,50 – 10,0
<sup>209</sup> Bi	$y = 0,6652x - 0,0827$	0,9963	0,139	0,165	0,25 – 10,0
<sup>111</sup> Cd	$y = 0,0286x - 0,0074$	0,9939	0,419	0,738	1,00 – 10,0
<sup>59</sup> Co	$y = 0,218x - 0,0438$	0,9959	0,718	1,92	2,50 – 10,0
<sup>65</sup> Cu	$y = 0,0454x - 0,0075$	0,9943	1,05	3,50	5,00 – 10,0
<sup>7</sup> Li	$y = 0,0678x + 0,0007$	0,9960	0,214	0,433	0,50 – 10,0
<sup>98</sup> Mo	$y = 0,1143x - 0,0303$	0,9952	0,742	1,85	2,50 – 10,0
<sup>60</sup> Ni	-	-	-	-	-
<sup>208</sup> Pb	$y = 0,4801x - 0,1682$	0,9900	0,614	2,05	2,50 – 10,0
<sup>85</sup> Rb	$y = 0,5081x - 0,0389$	0,9964	0,206	0,416	0,50 – 10,0
<sup>121</sup> Sb	$y = 0,157x - 0,0474$	0,9929	0,435	0,743	1,00 – 10,0
<sup>118</sup> Sn	$y = 0,1766x - 0,0414$	0,9941	0,204	0,345	0,50 – 10,0
<sup>205</sup> Tl	$y = 0,7111x - 0,1316$	0,9920	0,198	0,221	0,25 – 10,0
<sup>238</sup> U	$y = 0,862x - 0,0864$	0,9984	0,321	0,779	1,00 – 10,0
<sup>51</sup> V	$y = 0,191x - 0,002$	0,9968	0,292	0,975	1,00 – 10,0

**Padronização com <sup>69</sup>Ga**

<b>Isótopo</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOD (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOQ (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Faixa de concentração (µg g<sup>-1</sup>)</b>
<sup>75</sup> As	$y = 0,0267x + 0,0008$	0,9953	0,335	0,648	1,00 – 10,0
<sup>137</sup> Ba	$y = 0,5338x - 0,0619$	0,9985	1,60	3,92	5,00 – 10,0
<sup>9</sup> Be	$y = 0,0044x + 0,0016$	0,9942	0,561	1,87	2,50 – 10,0
<sup>209</sup> Bi	$y = 0,5346x + 0,0269$	0,9994	0,014	0,047	0,25 – 10,0
<sup>111</sup> Cd	$y = 0,0228x - 0,0619$	0,9980	0,261	0,624	1,00 – 10,0
<sup>59</sup> Co	$y = 0,173x + 0,0146$	0,9984	0,400	1,33	2,50 – 10,0
<sup>65</sup> Cu	$y = 0,0367x - 0,0067$	0,9970	0,702	2,34	2,50 – 10,0
<sup>7</sup> Li	$y = 0,0547x + 0,013$	0,9959	0,146	0,486	0,50 – 10,0
<sup>98</sup> Mo	$y = 0,0893x + 0,0067$	0,9991	0,612	2,21	2,50 – 10,0
<sup>60</sup> Ni	$y = 0,0309x - 0,007$	0,9941	1,49	4,44	2,50 – 10,0
<sup>208</sup> Pb	$y = 0,3781x - 0,0237$	0,9991	0,741	2,38	2,50 – 10,0
<sup>85</sup> Rb	$y = 0,4102x + 0,0349$	0,9982	0,109	0,375	0,50 – 10,0
<sup>121</sup> Sb	$y = 0,1252x - 0,0087$	0,9983	0,271	0,623	1,00 – 10,0
<sup>118</sup> Sn	$y = 0,1407x - 0,0059$	0,9989	0,144	0,480	0,50 – 10,0
<sup>205</sup> Tl	$y = 0,5689x - 0,0175$	0,9953	0,042	0,061	0,25 – 10,0
<sup>238</sup> U	$y = 0,6817x + 0,1526$	0,9986	0,196	0,857	1,00 – 10,0
<sup>51</sup> V	$y = 0,1529x + 0,0233$	0,9984	0,517	1,69	2,50 – 10,0



**Padronização com <sup>103</sup>Rh**

<b>Isótopo</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOD (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOQ (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Faixa de concentração (µg g<sup>-1</sup>)</b>
<sup>75</sup> As	$y = 0,0128x + 8.10^{-5}$	0,9987	0,288	0,872	1,00 – 10,0
<sup>137</sup> Ba	$y = 0,2548x - 0,0135$	0,9964	0,721	2,40	2,50 – 10,0
<sup>9</sup> Be	-	-	-	-	-
<sup>209</sup> Bi	$y = 0,2566x + 0,02$	0,9995	0,015	0,050	0,25 – 10,0
<sup>111</sup> Cd	$y = 0,0109x + 9.10^{-6}$	0,9993	0,248	0,759	1,00 – 10,0
<sup>59</sup> Co	$y = 0,0814x + 0,0087$	0,9986	0,643	2,14	2,50 – 10,0
<sup>65</sup> Cu	$y = 0,0175x - 0,0024$	0,9986	0,590	1,98	2,50 – 10,0
<sup>7</sup> Li	$y = 0,0258x + 0,0061$	0,9985	0,169	0,562	1,00 – 10,0
<sup>98</sup> Mo	$y = 0,0426x + 0,0053$	0,9952	0,355	1,47	2,50 – 10,0
<sup>60</sup> Ni	$y = 0,0145x - 0,0015$	0,9985	1,43	4,70	5,00 – 10,0
<sup>208</sup> Pb	$y = 0,1805x - 0,0055$	0,9995	0,647	2,16	2,50 – 10,0
<sup>85</sup> Rb	$y = 0,2009x - 0,0048$	0,9972	0,166	0,337	0,50 – 10,0
<sup>121</sup> Sb	$y = 0,0593x - 0,0029$	0,9996	0,233	0,650	1,00 – 10,0
<sup>118</sup> Sn	$y = 0,068x - 0,0015$	0,9999	0,107	0,356	0,50 – 10,0
<sup>205</sup> Tl	$y = 0,2669x + 0,002$	0,9978	0,010	0,034	0,25 – 10,0
<sup>238</sup> U	$y = 0,3276x + 0,0736$	0,9949	0,106	0,633	1,00 – 10,0
<sup>51</sup> V	$y = 0,0736x + 0,0134$	0,9947	0,483	1,61	2,50 – 10,0

**Padronização com <sup>115</sup>In**

<b>Isótopo</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOD (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOQ (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Faixa de concentração (µg g<sup>-1</sup>)</b>
<sup>75</sup> As	$y = 0,0082x + 4 \cdot 10^{-6}$	0,9977	0,286	0,823	1,00 – 10,0
<sup>137</sup> Ba	$y = 0,1694x - 0,0056$	0,9987	0,617	2,26	2,50 – 10,0
<sup>9</sup> Be	$y = 0,0014x + 0,0004$	0,9928	0,560	1,87	2,50 – 10,0
<sup>209</sup> Bi	$y = 0,1618x + 0,0048$	0,9999	0,013	0,044	0,25 – 10,0
<sup>111</sup> Cd	$y = 0,007x - 0,0002$	0,9997	0,213	0,572	1,00 – 10,0
<sup>59</sup> Co	$y = 0,0531x + 0,0041$	0,9997	0,660	2,20	2,50 – 10,0
<sup>65</sup> Cu	$y = 0,0113x - 0,0003$	0,9960	0,670	2,23	2,50 – 10,0
<sup>7</sup> Li	$y = 0,0167x + 0,0039$	0,9981	0,168	0,558	1,00 – 10,0
<sup>98</sup> Mo	$y = 0,0276x + 0,0029$	0,9980	0,433	1,69	2,50 – 10,0
<sup>60</sup> Ni	$y = 0,0096x - 0,001$	0,9989	1,52	4,46	5,00 – 10,0
<sup>208</sup> Pb	$y = 0,1153x - 0,0081$	0,9996	0,577	1,92	2,50 – 10,0
<sup>85</sup> Rb	$y = 0,1304x - 0,0111$	0,9957	0,236	0,454	0,50 – 10,0
<sup>121</sup> Sb	$y = 0,038x - 0,003$	0,9994	0,236	0,531	1,00 – 10,0
<sup>118</sup> Sn	$y = 0,0428x - 0,0026$	0,9996	0,121	0,405	0,50 – 10,0
<sup>205</sup> Tl	$y = 0,1727x - 0,0096$	0,9973	0,067	0,087	0,25 – 10,0
<sup>238</sup> U	$y = 0,2075x + 0,0462$	0,9969	0,141	0,737	1,00 – 10,0
<sup>51</sup> V	$y = 0,0475x + 0,008$	0,9972	0,446	1,49	2,50 – 10,0

**Padronização com <sup>193</sup>Ir**

<b>isótopo</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOD (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOQ (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Faixa de concentração (µg g<sup>-1</sup>)</b>
<sup>75</sup> As	$y = 0,0126x + 0,0036$	0,9979	0,209	0,696	1,00 – 10,0
<sup>137</sup> Ba	$y = 0,257x + 0,0307$	0,9926	1,15	3,88	5,00 – 10,0
<sup>9</sup> Be	-	-	-	-	-
<sup>209</sup> Bi	$y = 0,2556x + 0,008$	0,9961	0,011	0,037	0,25 – 10,0
<sup>111</sup> Cd	$y = 0,0108x + 0,0019$	0,9967	0,198	0,661	1,00 – 10,0
<sup>59</sup> Co	$y = 0,081x + 0,0271$	0,9926	0,747	2,49	2,50 – 10,0
<sup>65</sup> Cu	$y = 0,0174x + 0,0025$	0,9943	0,672	2,24	2,50 – 10,0
<sup>7</sup> Li	$y = 0,0256x + 0,012$	0,9933	0,224	0,747	1,00 – 10,0
<sup>98</sup> Mo	-	-	-	-	-
<sup>60</sup> Ni	$y = 0,0146x + 0,0019$	0,9957	1,40	4,76	5,00 – 10,0
<sup>208</sup> Pb	$y = 0,1792x + 0,0352$	0,9948	0,619	2,06	2,50 – 10,0
<sup>85</sup> Rb	$y = 0,1993x + 0,0321$	0,9987	0,116	0,385	0,50 – 10,0
<sup>121</sup> Sb	$y = 0,0592x + 0,0045$	0,9987	0,188	0,627	1,00 – 10,0
<sup>118</sup> Sn	$y = 0,0677x + 0,0102$	0,9976	0,083	0,278	0,50 – 10,0
<sup>205</sup> Tl	$y = 0,2651x + 0,0375$	0,9972	0,008	0,025	0,25 – 10,0
<sup>238</sup> U	$y = 0,3312x + 0,1004$	0,9963	0,163	0,996	1,00 – 10,0
<sup>51</sup> V	-	-	-	-	-

**Padronização com <sup>197</sup>Au**

<b>Isótopo</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOD (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOQ (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Faixa de concentração (µg g<sup>-1</sup>)</b>
<sup>75</sup> As	$y = 0,0341x - 0,0033$	0,9900	0,554	1,33	2,50 – 10,0
<sup>137</sup> Ba	$y = 0,802x + 0,0289$	0,9995	1,42	4,73	5,00 – 10,0
<sup>9</sup> Be	$y = 0,0053x + 0,0013$	0,9952	0,259	0,862	1,00 – 10,0
<sup>209</sup> Bi	$y = 0,6395x - 0,0423$	0,9973	0,078	0,096	0,25 – 10,0
<sup>111</sup> Cd	$y = 0,0279x - 0,0044$	0,9978	0,279	0,479	0,50 – 10,0
<sup>59</sup> Co	$y = 0,279x - 0,0045$	0,9993	0,800	2,67	5,00 – 10,0
<sup>65</sup> Cu	$y = 0,0494x + 0,0016$	0,9974	0,366	1,22	2,50 – 10,0
<sup>7</sup> Li	$y = 0,068x - 0,0049$	0,9971	0,747	0,900	1,00 – 10,0
<sup>98</sup> Mo	$y = 0,1177x + 0,0247$	0,9975	0,700	2,33	2,50 – 10,0
<sup>60</sup> Ni	$y = 0,044x - 0,0041$	0,9978	0,751	2,50	2,50 – 10,0
<sup>208</sup> Pb	$y = 0,4768x - 0,0263$	0,9971	0,128	0,282	0,50 – 10,0
<sup>85</sup> Rb	$y = 0,5476x - 0,0652$	0,9969	0,314	0,602	1,00 – 10,0
<sup>121</sup> Sb	$y = 0,1518x - 0,0231$	0,9967	0,291	0,496	0,50 – 10,0
<sup>118</sup> Sn	$y = 0,1699x - 0,0145$	0,9957	0,076	0,288	0,50 – 10,0
<sup>205</sup> Tl	$y = 0,7017x - 0,1374$	0,9935	0,202	0,211	0,25 – 10,0
<sup>238</sup> U	$y = 0,8393x + 0,2102$	0,9968	0,379	1,26	2,50 – 10,0
<sup>51</sup> V	$y = 0,204x + 0,0439$	0,9974	0,736	2,45	2,50 – 10,0



Não foi possível obter curvas de calibração utilizando o  $^{74}\text{Ge}$  como PI possivelmente por causa da concentração de Ge nos padrões. Como mostrado no Item 4.1, a intensidade do sinal do Ge na HA, contendo  $5 \mu\text{g g}^{-1}$  de Ge é muito baixo. Testes envolvendo maior concentração de Ge deveriam ser realizados, os quais não foram mais possíveis neste trabalho.

Ao analisar o branco da curva de calibração foi verificado que as intensidades dos sinais do Al, Fe, K, Mg, Mn, Na e Sr na HA eram altos. Desse modo, tornou-se necessário determinar a concentração desses elementos na HA, sendo a determinação feita por ICP OES. Os resultados da análise estão mostrados na Tabela 05.

Tabela 05- Concentrações dos elementos determinadas por ICP OES na análise da HA (n = 3).

<b>Elemento</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>
Al	$28,1 \pm 0,4$
Fe	$134 \pm 1$
K	$139 \pm 1$
Mg	$2098 \pm 23$
Mn	$26,0 \pm 0,7$
Na	$843 \pm 27$
Sr	$57,3 \pm 2,3$

Devido à impureza da HA, não foi possível obter curvas de calibração para Al, Fe, K, Mg, Mn, Na e Sr na faixa de concentração estudada. No entanto, é importante resaltar que o mesmo material com maior pureza pode tornar viável a calibração para esses elementos.

Não foi possível obter curvas de calibração para Ag, B, Cr, Se, Ti e Zn. A impossibilidade de calibração para Ag, Cr, Se e Zn pode estar relacionada com o processo de vaporização desses elementos da HA. Como mostrado Item 4.3, não um há ganho de intensidade de sinal com o aumentada da energia do laser. Isso indica uma limitação da vaporização e transporte desses elementos ao ICP. Por outro lado, o RSD das medidas (n = 3) de B e Ti foram superiores a 20%, para todos os PI avaliados, exceto Ge.

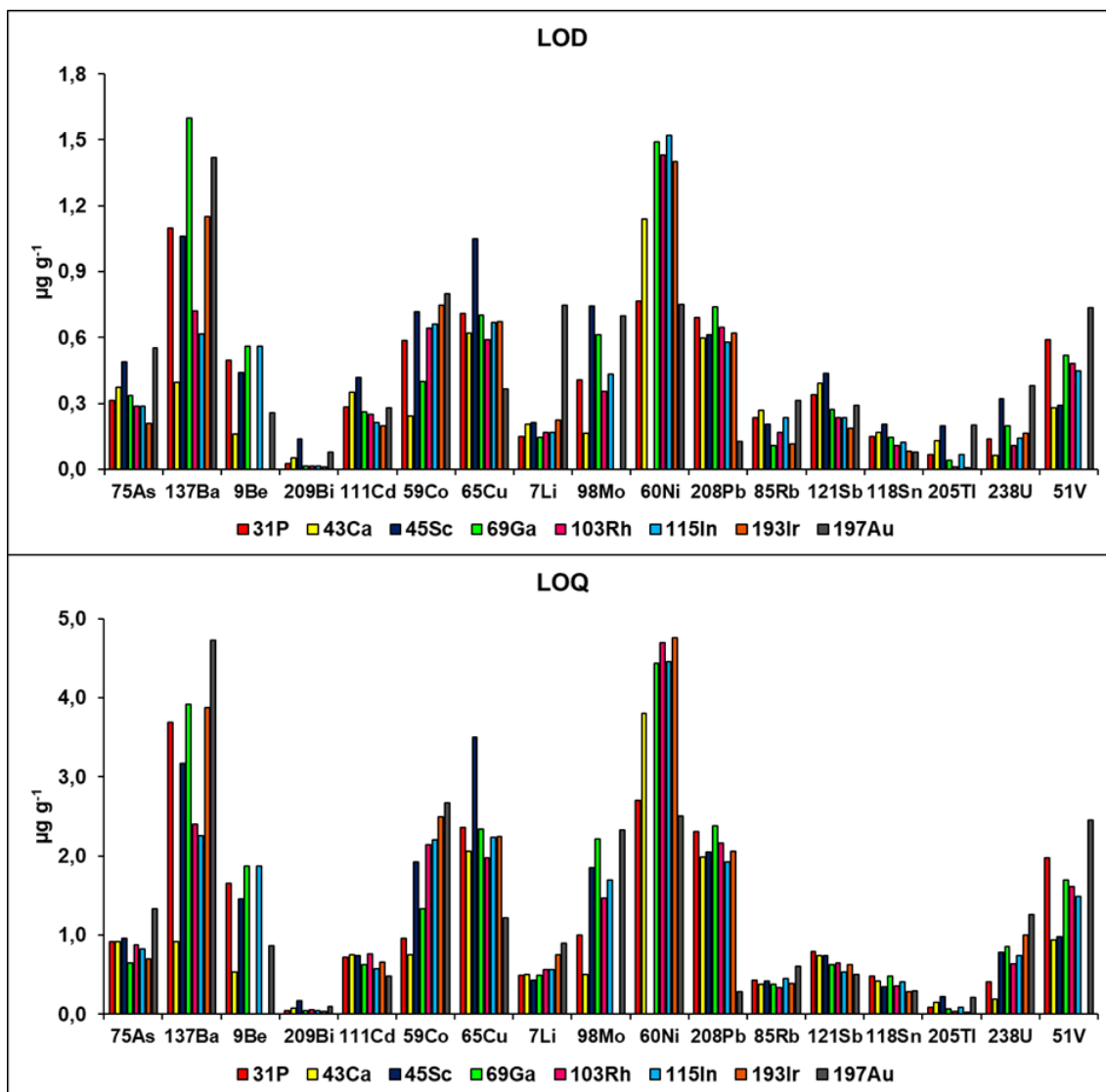
Ainda assim, foi possível obter curvas de calibração com  $R^2$  superior a 0,99 para 17 elementos, utilizando 8 PI, com poucas exceções. As exceções foram:  $^{60}\text{Ni}/^{45}\text{Sc}$ ,  $^9\text{Be}/^{103}\text{Rh}$ ,  $^9\text{Be}/^{193}\text{Ir}$ ,  $^{98}\text{Mo}/^{193}\text{Ir}$  e  $^{51}\text{V}/^{193}\text{Ir}$ . Sendo assim, outros PI foram selecionados para o  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^9\text{Be}$ ,  $^{98}\text{Mo}$  e  $^{51}\text{V}$ . O LOD e LOQ foram estimados a partir da ablação de 10 linhas em uma pastilha de HA contendo  $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$  dos PI adicionados. O LOD e LOQ foram calculados como  $I + 3s$  e  $I + 10s$ , respectivamente. Onde, “I” é a razão das intensidades médias do sinal do analito/sinal do padrão interno nas 10 linhas e “s” o respectivo desvio padrão. Os valores do LOD e LOQ estão mostrados nas Tabelas 04, e, para melhor visualização, também na Figuras 08.

Os LOD e LOQ para cada analito foi dependente do PI. O LOD e LOQ para Bi e Tl foram os mais baixos, na faixa de  $\text{ng g}^{-1}$ . O maior LOQ ( $4,76 \mu\text{g g}^{-1}$ ) foi encontrado para Ni, quando usado Ir como PI. Por outro lado, o LOD e LOQ para Cd e Rb variaram pouco em função do PI.

#### 4.8 APLICAÇÕES DA METODOLOGIA PROPOSTA

Apesar das vantagens da LA-ICP-MS, a sua aplicação ainda é limitada por causa dos efeitos de matriz, falta de materiais de referência correspondentes às matrizes dos materiais analisados para calibração e comprovação da exatidão, e fracionamento elementar (ZHANG *et al.*, 2016). No presente trabalho, a metodologia desenvolvida foi aplicada à análise de três materiais com composição majoritariamente inorgânica. Os materiais escolhidos foram fertilizante, riolito e granito, cujas matrizes são de difícil decomposição por via úmida. Conforme mencionado anteriormente, não foram encontrados trabalhos que relatam a utilização de HA para o preparo de calibração na análise desses materiais por LA-ICP-MS.

Figura 08– Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) do método em que HA é usada como matriz suporte no preparo de padrões na análise por LA-ICP-MS.



#### 4.8.1 Fertilizante

A pastilha da amostra do CRM (NIST 695) analisado foi preparada de acordo com o Item 3.3.2 e analisada por LA-ICP-MS nas mesmas condições que os padrões de calibração (80% sendo a energia do laser; 150  $\mu\text{m}$  o diâmetro do feixe do laser; 150  $\mu\text{m s}^{-1}$  a velocidade de varredura; e, 1,15  $\text{L min}^{-1}$  a vazão do gás carregador).

De acordo com o certificado, as concentrações de Ca e P no CRM NIST 695 são de 2,26% e 7,2%, respectivamente. As concentrações de Ca e P na HA são significativamente mais alta, 39,8% e 18,5%, respectivamente. Assim, na



análise do CRM a intensidade do sinal do  $^{43}\text{Ca}$  foi multiplicada por 17,6 e a do  $^{31}\text{P}$  por 2,57. Os demais PI avaliados foram adicionados à amostra para obter  $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$  dos mesmos, mesma concentração que nos padrões de calibração.

Não havia valores de concentração certificados, tampouco informados, para Be, Bi, Li, Rb, Sb, Sn e Tl. Os valores de concentração usados como referência para Ba e U foram obtidos através do *site* GeoReM (GEOREM, 2022). Resultados com concordância na faixa de 75 e 120%, foram aceitos para concluir que a metodologia avaliada é aplicável para a análise de fertilizantes inorgânico.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 06, é possível verificar uma semelhança dos resultados para alguns elementos, segundo o PI usado. Os efeitos de matriz e o fracionamento elementar parecem ter sido contornados para As, Ba, Cu, Mo e U quando a padronização interna foi com P, Ca e In. As concordâncias foram entre 90% (valores em negrito na Tabela 06) para  $^{98}\text{Mo}/^{115}\text{In}$  e 120% para  $^{138}\text{Ba}/^{43}\text{Ca}$ , sendo que muitos resultados foram quase 100% concordantes. Pode-se observar nesta tabela que a exatidão foi melhor quando usado Ca como PI. Por outro lado, a padronização com Ga e Rh levou à obtenção de concentrações próximas as certificadas apenas para Cd, Pb e V. Quando o PI foi o Sc, concentrações bem diferentes das esperadas foram encontradas e apenas para o Pb a concordância superior a 75%. Além disso, a determinação exata de Ni só foi possível quando a padronização foi com Au e Ca. A padronização com Au também possibilitou a determinação exata de Mo.

Como não havia valores de referência para Be, Bi, Li, Rb, Sb, Sn e Tl, foi avaliada a semelhança dos resultados em função do PI. Na Figura 09 é possível ver que há concordância entre as concentrações de Be, Li, Rb, Sb, Sn e Tl, quando a padronização é feita com P, Ca, In e Ir. Outra similaridade dos resultados para esses elementos é observada quando a padronização é com Sc e Ga. Isso indica um comportamento semelhante para esses dois grupos de PI, quanto à ablação, transporte do aerossol, fracionamento elementar e ionização no ICP. Quando Au foi usado como PI, as concentrações de Be, Li, Rb, Sb, Sn e Tl encontradas foram superiores às encontradas para os demais PI avaliados neste estudo. Para melhores conclusões, há a necessidade de valores de referência, que confirmem os resultados encontrados.

Dentre os dez elementos determinados no CRM de fertilizante analisado no presente trabalho, apenas o Co não pode ser determinado com exatidão,

quando os valores encontrados são comparados com os de referência. Como pode ser observado na Tabela 06, para todos os PI avaliados a concentração de Co encontrada foi inferior ao valor de referência.

Tabela 06 – Resultados da análise de fertilizante (NIST 695 - *Trace elements in multi-nutrient fertilizer*) por LA-ICP-MS. A HA foi usada como matriz na preparação dos padrões de calibração (n = 3).

<b>Padronização com <sup>31</sup>P</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Valor encontrado (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Valor de referência (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Concordância (%)</b>
<b>As</b>	<b>192 ± 4</b>	<b>200 ± 5</b>	<b>96,0</b>
<b>Ba</b>	<b>60,7 ± 5,6</b>	<b>53,9 (GeoReM)</b>	<b>112</b>
Be	2,43 ± 0,15	-	-
Bi	0,279 ± 0,024	-	-
Cd	23,4 ± 0,4	16,9 ± 0,2	138
Co	26,2 ± 0,8	65,3 ± 2,4	40,1
<b>Cu</b>	<b>1113 ± 58</b>	<b>1225 ± 9</b>	<b>90,8</b>
Li	6,68 ± 0,20	-	-
<b>Mo</b>	<b>21,3 ± 0,3</b>	<b>20,0 ± 0,3</b>	<b>106</b>
Ni	82,6 ± 0,76	135 ± 2	61,2
Pb	400 ± 47	273 ± 17	146
Rb	20,6 ± 0,5	-	-
Sb	7,62 ± 0,38	-	-
Sn	37,5 ± 3,7	-	-
Tl	0,416 ± 0,037	-	-
<b>U</b>	<b>51,1 ± 7,8</b>	<b>56,1 (GeoReM)</b>	<b>91,1</b>
V	206 ± 15	122 ± 3	169
<b>Padronização com <sup>43</sup>Ca</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Valor encontrado (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Valor de referência (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Concordância (%)</b>
<b>As</b>	<b>196 ± 6</b>	<b>200 ± 5</b>	<b>98,0</b>
<b>Ba</b>	<b>65,2 ± 4,7</b>	<b>53,9 (GeoReM)</b>	<b>120</b>
Be	2,77 ± 0,13	-	-
Bi	0,333 ± 0,019	-	-
Cd	27,1 ± 0,9	16,9 ± 0,2	160
Co	34,0 ± 2,7	65,3 ± 2,4	52,1
<b>Cu</b>	<b>1291 ± 116</b>	<b>1225 ± 9</b>	<b>105</b>
Li	7,34 ± 0,46	-	-
<b>Mo</b>	<b>18,3 ± 0,8</b>	<b>20,0 ± 0,3</b>	<b>91,5</b>
<b>Ni</b>	<b>107 ± 5</b>	<b>135 ± 2</b>	<b>79,2</b>
Pb	464 ± 41	273 ± 17	170
Rb	25,2 ± 1,5	-	-
Sb	9,08 ± 0,31	-	-
Sn	38,4 ± 3,3	-	-
Tl	0,516 ± 0,052	-	-
<b>U</b>	<b>54,6 ± 7,3</b>	<b>56,1 (GeoReM)</b>	<b>97,3</b>
V	200 ± 20	122 ± 3	164

Padronização com <sup>45</sup> Sc			
Elemento	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor de referência ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concordância (%)
As	94,5 ± 3,6	200 ± 5	47,2
Ba	30,3 ± 3,0	53,9 (GeoReM)	56,2
Be	1,38 ± 0,06	-	-
Bi	0,258 ± 0,013	-	-
Cd	10,4 ± 0,4	16,9 ± 0,2	61,5
Co	15,4 ± 0,7	65,3 ± 2,4	23,6
Cu	612 ± 120	1225 ± 9	50,0
Li	3,50 ± 0,17	-	-
Mo	8,03 ± 0,2	20,0 ± 0,3	40,2
Ni	-	135 ± 2	-
<b>Pb</b>	<b>208 ± 28</b>	<b>273 ± 17</b>	<b>76,2</b>
Rb	11,8 ± 0,4	-	-
Sb	4,28 ± 0,25	-	-
Sn	18,0 ± 1,6	-	-
Tl	0,360 ± 0,013	-	-
U	24,7 ± 3,9	56,1 (GeoReM)	44,0
V	90,1 ± 9,2	122 ± 3	73,8

Padronização com <sup>69</sup> Ga			
Elemento	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor de referência ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concordância (%)
As	128 ± 3	200 ± 5	64,0
Ba	40,0 ± 4,8	53,9 (GeoReM)	74,2
Be	1,55 ± 0,06	-	-
Bi	0,127 ± 0,014	-	-
<b>Cd</b>	<b>16,3 ± 0,3</b>	<b>16,9 ± 0,2</b>	<b>96,4</b>
Co	20,3 ± 1,2	65,3 ± 2,4	31,1
Cu	811 ± 40	1225 ± 9	66,2
Li	4,42 ± 0,25	-	-
Mo	10,5 ± 0,1	20,0 ± 0,3	52,5
Ni	60,0 ± 1,7	135 ± 2	44,4
<b>Pb</b>	<b>278 ± 35</b>	<b>273 ± 17</b>	<b>102</b>
Rb	16,8 ± 0,7	-	-
Sb	5,38 ± 0,24	-	-
Sn	23,8 ± 1,8	-	-
Tl	0,264 ± 0,019	-	-
<b>U</b>	<b>42,1 ± 6,2</b>	<b>56,1 (GeoReM)</b>	<b>75,0</b>
<b>V</b>	<b>120 ± 13</b>	<b>122 ± 3</b>	<b>98,4</b>

Padronização com <sup>103</sup> Rh			
Elemento	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor de referência ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concordância (%)
As	121 ± 4	200 ± 5	60,5
Ba	38,9 ± 3,8	53,9 (GeoReM)	72,2
Be	-	-	-
Bi	0,092 ± 0,016	-	-
<b>Cd</b>	<b>13,0 ± 0,4</b>	<b>16,9 ± 0,2</b>	<b>76,9</b>
Co	19,8 ± 0,5	65,3 ± 2,4	30,3
Cr	181 ± 8	244 ± 6	74,2

Cu	772 ± 22	1225 ± 9	63,0
Li	4,27 ± 0,16	-	-
Mo	10,1 ± 0,2	20,0 ± 0,3	50,5
Ni	58,4 ± 1,3	135 ± 2	43,2
<b>Pb</b>	<b>271 ± 35</b>	<b>273 ± 17</b>	<b>99,3</b>
Rb	14,4 ± 0,2	-	-
Sb	5,19 ± 0,30	-	-
Sn	22,4 ± 2,1	-	-
Tl	0,216 ± 0,022	-	-
U	31,5 ± 5,1	56,1 (GeoReM)	56,1
<b>V</b>	<b>113 ± 9</b>	<b>122 ± 3</b>	<b>92,6</b>

**Padronização com <sup>115</sup>In**

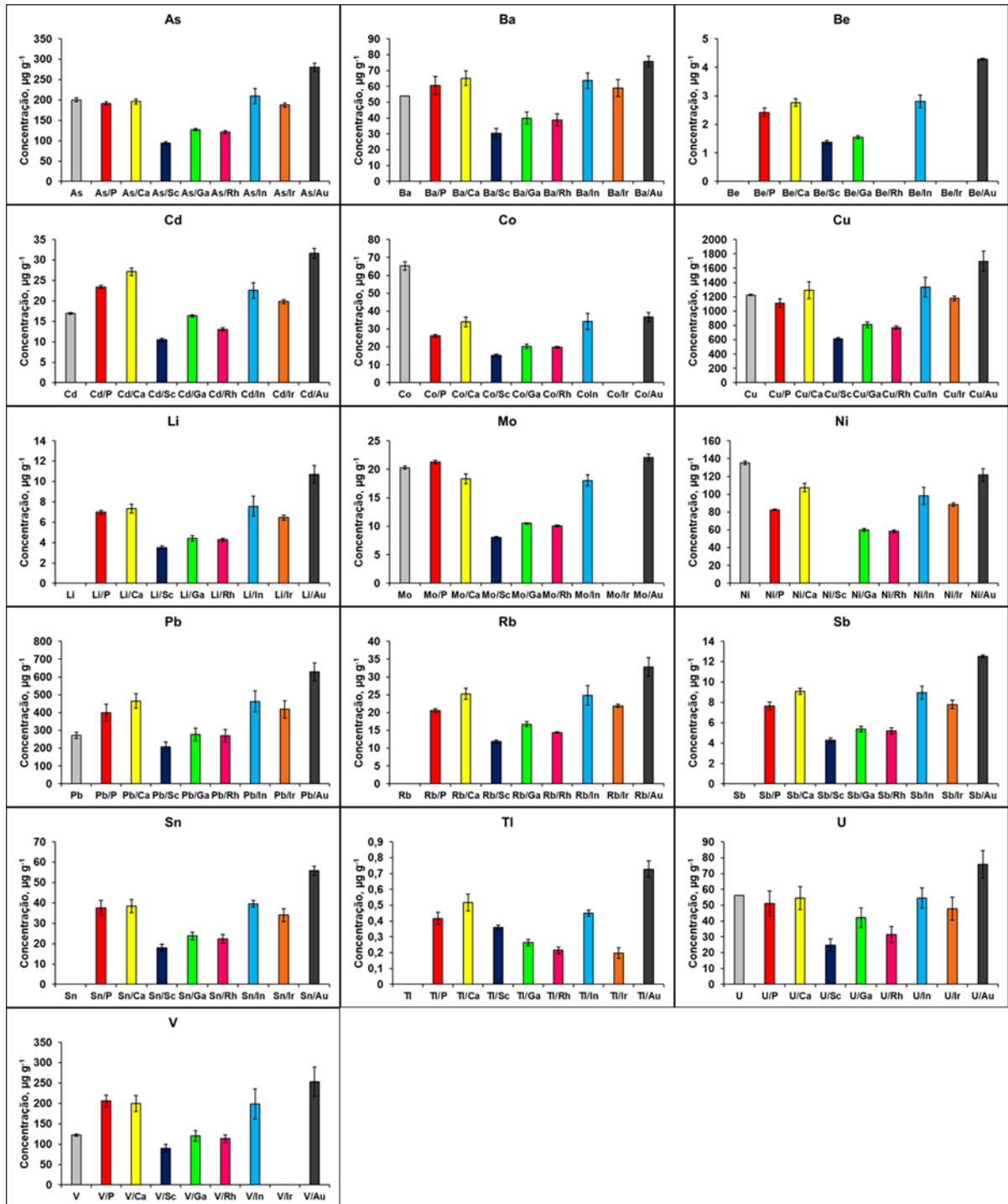
<b>Elemento</b>	<b>Valor encontrado (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor de referência (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concordância (%)</b>
<b>As</b>	<b>210 ± 18</b>	<b>200 ± 5</b>	<b>105</b>
<b>Ba</b>	<b>63,6 ± 5,0</b>	<b>53,9 (GeoReM)</b>	<b>118</b>
Be	2,80 ± 0,22	-	-
Bi	0,268 ± 0,022	-	-
Cd	22,6 ± 1,9	16,9 ± 0,2	134
Co	34,2 ± 4,6	65,3 ± 2,4	52,4
Cr	311 ± 41	244 ± 6	127
<b>Cu</b>	<b>1337 ± 137</b>	<b>1225 ± 9</b>	<b>109</b>
Li	7,56 ± 0,98	-	-
<b>Mo</b>	<b>18,0 ± 1,0</b>	<b>20,0 ± 0,3</b>	<b>90,0</b>
Ni	98,2 ± 9,6	135 ± 2	72,7
Pb	462 ± 58	273 ± 17	169
Rb	24,9 ± 2,7	-	-
Sb	8,94 ± 0,66	-	-
Sn	39,6 ± 1,6	-	-
Tl	0,449 ± 0,020	-	-
<b>U</b>	<b>54,4 ± 6,4</b>	<b>56,1 (GeoReM)</b>	<b>97,0</b>
V	198 ± 38	122 ± 3	162

**Padronização com <sup>193</sup>Ir**

<b>Elemento</b>	<b>Valor encontrado (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor de referência (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concordância (%)</b>
<b>As</b>	<b>187 ± 5</b>	<b>200 ± 5</b>	<b>93,5</b>
<b>Ba</b>	<b>58,8 ± 5,3</b>	<b>53,9 (GeoReM)</b>	<b>109</b>
Be	-	-	-
Bi	0,228 ± 0,022	-	-
<b>Cd</b>	<b>19,8 ± 0,5</b>	<b>16,9 ± 0,2</b>	<b>117</b>
Co	-	65,3 ± 2,4	-
<b>Cu</b>	<b>1177 ± 33</b>	<b>1225 ± 9</b>	<b>96,1</b>
Li	6,45 ± 0,26	-	-
Mo	-	20,0 ± 0,3	-
Ni	88,2 ± 2,0	135 ± 2	65,0
Pb	419 ± 49	273 ± 17	153
Rb	22,9 ± 0,4	-	-
Sb	7,78 ± 0,42	-	-
Sn	34,0 ± 3,2	-	-
Tl	0,197 ± 0,034	-	-

U	47,7 ± 7,4	56,1 (GeoReM)	85,0
V	-	122 ± 3	-
<b>Padronização com <sup>197</sup>Au</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Valor encontrado (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor de referência (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concordância (%)</b>
As	280 ± 11	200 ± 5	140
Ba	75,9 ± 3,4	53,9 (GeoReM)	141
Be	4,28 ± 0,03	-	-
Bi	0,484 ± 0,012	-	-
Cd	31,6 ± 1,2	16,9 ± 0,2	187
Co	36,6 ± 2,7	65,3 ± 2,4	56,0
Cr	249 ± 29	244 ± 6	143
Cu	1695 ± 143	1225 ± 9	138
Li	10,7 ± 0,9	-	-
<b>Mo</b>	<b>22,0 ± 0,6</b>	<b>20,0 ± 0,3</b>	<b>110</b>
<b>Ni</b>	<b>122 ± 7</b>	<b>135 ± 2</b>	<b>90,4</b>
Pb	628 ± 50	273 ± 17	230
Rb	32,8 ± 2,6	-	-
Sb	12,5 ± 0,1	-	-
Sn	55,8 ± 2,4	-	-
Tl	0,727 ± 0,052	-	-
U	75,8 ± 8,6	56,1 (GeoReM)	135
V	253 ± 36	122 ± 3	207

Figura 09– Resultados da análise do CRM NIST 695 (*Trace elements in multi-nutrient fertilizer*) por LA-ICP-MS. A HA foi usada como matriz na preparação dos padrões de calibração (n = 3). Os isótopos citados no eixo X foram usados na padronização interna (■ valor de referência).



#### 4.8.2 Riolito

O procedimento usado para a análise da amostra de riolito foi similar ao usado para os padrões da curva de calibração. As condições operacionais do sistema LA-ICP-MS também foram as mesmas na análise da amostra e dos padrões de calibração.

Os resultados obtidos na análise da amostra de riolito estão mostrados na Tabela 07 e na Figura 10. Os PI foram adicionados às amostras e padrões, mas o riolito analisado contém naturalmente P, Ca, Sc e Ga nas concentrações 0,005%, 0,36%, 5,59  $\mu\text{g g}^{-1}$  e 17,9  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Assim, antes de ser calculada a razão analito/PI, as intensidades dos sinais de P, Ca, Sc e Ga foram multiplicadas por 3704, 110,7, 0,47 e 0,22, respectivamente. Após esta correção, a razão sinal do analito/sinal do PI foi calculada.

De acordo com os resultados mostrados nas Tabelas 07, o Ca foi o PI que proporcionou melhor exatidão; quando comparadas com os valores de referência, a concordância das concentrações determinadas foi na faixa de 85,6 a 113%, sendo eles, As, Bi, Pb, Rb, Sb, Sn, Tl e U. Isso pode ter relação com a presença de Ca tanto na HA quanto no riolito.

Por outro lado, o P que é um elemento também presente na HA e no riolito, porém em concentração mais baixa neste, possibilitou apenas a determinação de Cu, Li e Mo, com concordâncias entre 77,6% para Mo e 107% para Cu, em comparação com os valores de referência. Portanto, Ca e P, elementos presentes naturalmente na HA e na amostra de riolito, possibilitaram juntos, a determinação exata de 11 elementos no riolito. No entanto, alguns elementos, entre eles o Ni, não puderam ser determinados quando a padronização foi feita com Ca ou P.

O Ni foi determinado com exatidão quando a padronização foi com Ga ou Au com concordâncias de 98,5% e 100%, respectivamente. A padronização com Ga possibilitou a determinação de As, Li, Mo e Sn, enquanto que a padronização com Au possibilitou a de As, Bi, Mo, Sb, Sn e Tl, sendo a recuperação na faixa de entre 82,7% (para e Mo) e 98,7% (para Sn).

A padronização com Sc, que não levou a bons resultados na análise de fertilizante, teve um desempenho melhor na análise de riolito, possibilitando a determinação de As, Bi, Li, Mo, Sn e Sb; a concordâncias entre os valores de

referência e as concentrações determinadas por LA-ICP-MS foi entre 85,4% e 114%. Por outro lado, a padronização com In, Ir e Rh não foi boa na análise do riolito. Quando o In foi o PI usado, para nenhum dos 17 elementos foi obtido resultado aceitável (concordância entre 75 e 120%). Enquanto isso, a padronização com o Rh e Ir possibilitou a determinação de Cu e Li apenas, sendo a recuperação 87,5%.

Dos 17 elementos determinados no riolito, apenas para 5 deles a exatidão não foi aceitável, quando utilizada a HA como matriz suporte nos padrões de calibração. Não foi possível confirmar a aplicação do método para determinação de Cd e Co, pois a concentração desses elementos na amostra de riolito era inferior ao LOQ desses dois elementos. As concentrações de Ba, Be e V encontradas foram inferiores as esperadas, para os 8 PI avaliados. Presume-se que o fracionamento elementar tenha sido a principal causa, o qual não pode ser contornado para esses três elementos.

Tabela 07– Resultados da análise de riolito (GSJ-JR-2 *Ryolite*) por LA-ICP-MS. A HA foi usada como matriz na preparação dos padrões de calibração (n = 3).

<b>Padronização com <sup>31</sup>P</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Valor encontrado (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor de referência (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concordância (%)</b>
As	11,0 ± 1,1	19,2	57,3
Ba	12,7 ± 1,9	39,5	32,2
Be	< LOQ	3,75	-
Bi	0,333 ± 0,043	0,62	53,7
Cd	< LOQ	0,023	-
Co	< LOQ	0,46	-
<b>Cu</b>	<b>1,45 ± 0,20</b>	<b>1,36</b>	<b>107</b>
<b>Li</b>	<b>62,5 ± 7,8</b>	<b>79,2</b>	<b>78,9</b>
<b>Mo</b>	<b>2,60 ± 0,23</b>	<b>3,35</b>	<b>77,6</b>
Ni	0,987 ± 0,154	1,99	49,6
Pb	9,08 ± 1,08	21,5	42,2
Rb	118 ± 11	303	38,9
Sb	< LOQ	1,51	-
Sn	2,28 ± 0,13	3,51	65,0
Tl	0,770 ± 0,096	1,81	42,5
U	4,82 ± 0,58	10,9	44,2
V	< LOQ	3,0	-
<b>Padronização com <sup>43</sup>Ca</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Valor encontrado (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor de referência (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concordância (%)</b>
<b>As</b>	<b>21,7 ± 0,8</b>	<b>19,2</b>	<b>113</b>
Ba	24,9 ± 1,5	39,5	63,0



Be	2,10 ± 0,8	3,75	-
<b>Bi</b>	<b>0,675 ± 0,030</b>	<b>0,62</b>	<b>109</b>
Cd	< LOQ	0,023	-
Co	< LOQ	0,46	-
Cu	3,45 ± 0,01	1,36	254
Li	123 ± 3	79,2	155
Mo	4,31 ± 0,14	3,35	129
Ni	2,83 ± 0,22	1,99	142
<b>Pb</b>	<b>19,8 ± 0,50</b>	<b>21,5</b>	<b>92,1</b>
<b>Rb</b>	<b>307 ± 10</b>	<b>303</b>	<b>101</b>
<b>Sb</b>	<b>1,66 ± 0,10</b>	<b>1,51</b>	<b>110</b>
<b>Sn</b>	<b>4,20 ± 0,19</b>	<b>3,51</b>	<b>120</b>
<b>Tl</b>	<b>1,61 ± 0,08</b>	<b>1,85</b>	<b>85,6</b>
<b>U</b>	<b>9,45 ± 0,28</b>	<b>10,9</b>	<b>86,7</b>
V	1,19 ± 0,04	3,0	39,7

**Padronização com <sup>45</sup>Sc**

Elemento	Valor encontrado (µg g <sup>-1</sup> )	Valor de referência (µg g <sup>-1</sup> )	Concordância (%)
<b>As</b>	<b>16,4 ± 0,9</b>	<b>19,2</b>	<b>85,4</b>
Ba	18,1 ± 0,1	39,5	45,8
Be	1,62 ± 0,48	3,75	43,2
<b>Bi</b>	<b>0,587 ± 0,053</b>	<b>0,62</b>	<b>94,7</b>
Cd	< LOQ	0,023	-
Co	< LOQ	0,46	47,0
Cu	2,58 ± 0,14	1,36	190
<b>Li</b>	<b>90,6 ± 3,3</b>	<b>79,2</b>	<b>114</b>
<b>Mo</b>	<b>3,17 ± 0,05</b>	<b>3,35</b>	<b>95,6</b>
Ni	-	1,99	-
Pb	14,2 ± 1,01	21,5	66,0
Rb	199 ± 9	303	65,7
<b>Sb</b>	<b>1,32 ± 0,02</b>	<b>1,51</b>	<b>87,4</b>
<b>Sn</b>	<b>3,28 ± 0,20</b>	<b>3,51</b>	<b>93,4</b>
Tl	1,24 ± 0,11	1,81	68,5
U	6,83 ± 0,24	10,9	62,7
V	< LOQ	3,0	-

**Padronização com <sup>69</sup>Ga**

Elemento	Valor encontrado (µg g <sup>-1</sup> )	Valor de referência (µg g <sup>-1</sup> )	Concordância (%)
<b>As</b>	<b>15,2 ± 0,3</b>	<b>19,2</b>	<b>79,2</b>
Ba	16,8 ± 0,8	39,5	42,5
Be	< LOQ	3,75	-
Bi	0,375 ± 0,028	0,62	57,6
Cd	< LOQ	0,023	-
Co	< LOQ	0,46	-
Cu	2,41 ± 0,03	1,36	177
<b>Li</b>	<b>84,1 ± 1,1</b>	<b>79,2</b>	<b>106</b>
<b>Mo</b>	<b>2,69 ± 0,08</b>	<b>3,35</b>	<b>80,3</b>
<b>Ni</b>	<b>1,96 ± 0,14</b>	<b>1,99</b>	<b>98,5</b>
Pb	13,1 ± 0,4	21,5	60,9
Rb	183 ± 4	303	60,4

Sb	1,02 ± 0,05	1,51	67,5
<b>Sn</b>	<b>2,89 ± 0,14</b>	<b>3,51</b>	<b>82,3</b>
Tl	1,00 ± 0,06	1,81	55,2
U	6,10 ± 0,08	10,9	55,9
V	< LOQ	3,0	-

**Padronização com <sup>103</sup>Rh**

<b>Elemento</b>	<b>Valor encontrado (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor de referência (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concordância (%)</b>
As	7,11 ± 0,14	19,2	37,0
Ba	7,74 ± 0,54	39,5	19,6
Be	< LOQ	3,75	-
Bi	0,120 ± 0,015	0,62	19,4
Cd	< LOQ	0,023	-
Co	< LOQ	0,46	-
<b>Cu</b>	<b>1,19 ± 0,05</b>	<b>1,36</b>	<b>87,5</b>
Li	39,7 ± 2,0	79,2	50,1
Mo	1,16 ± 0,06	3,35	34,6
Ni	0,932 ± 0,102	1,99	46,8
Pb	6,09 ± 0,16	21,5	28,3
Rb	83,2 ± 1,6	303	27,4
Sb	0,682 ± 0,046	1,51	45,2
Sn	1,29 ± 0,04	3,51	36,7
Tl	0,452 ± 0,022	1,81	25,0
U	2,68 ± 0,14	10,9	24,6
V	< LOQ	3,0	-

**Padronização com <sup>115</sup>In**

<b>Elemento</b>	<b>Valor encontrado (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor de referência (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concordância (%)</b>
As	6,59 ± 0,07	19,2	34,3
Ba	6,97 ± 0,34	39,5	17,6
Be	< LOQ	3,75	-
Bi	0,155 ± 0,011	0,62	25,0
Cd	< LOQ	0,023	-
Co	< LOQ	0,46	-
Cu	1,00 ± 0,02	1,36	73,5
Li	36,6 ± 0,9	79,2	46,2
Mo	1,07 ± 0,03	3,35	31,9
Ni	0,851 ± 0,074	1,99	42,8
Pb	5,71 ± 0,11	21,5	26,6
Rb	76,7 ± 0,6	303	25,3
Sb	< LOQ	1,51	-
Sn	1,29 ± 0,04	3,51	36,8
Tl	0,477 ± 0,020	1,81	26,4
U	2,51 ± 0,06	10,9	23,0
V	< LOQ	3,0	-

**Padronização com <sup>193</sup>Ir**

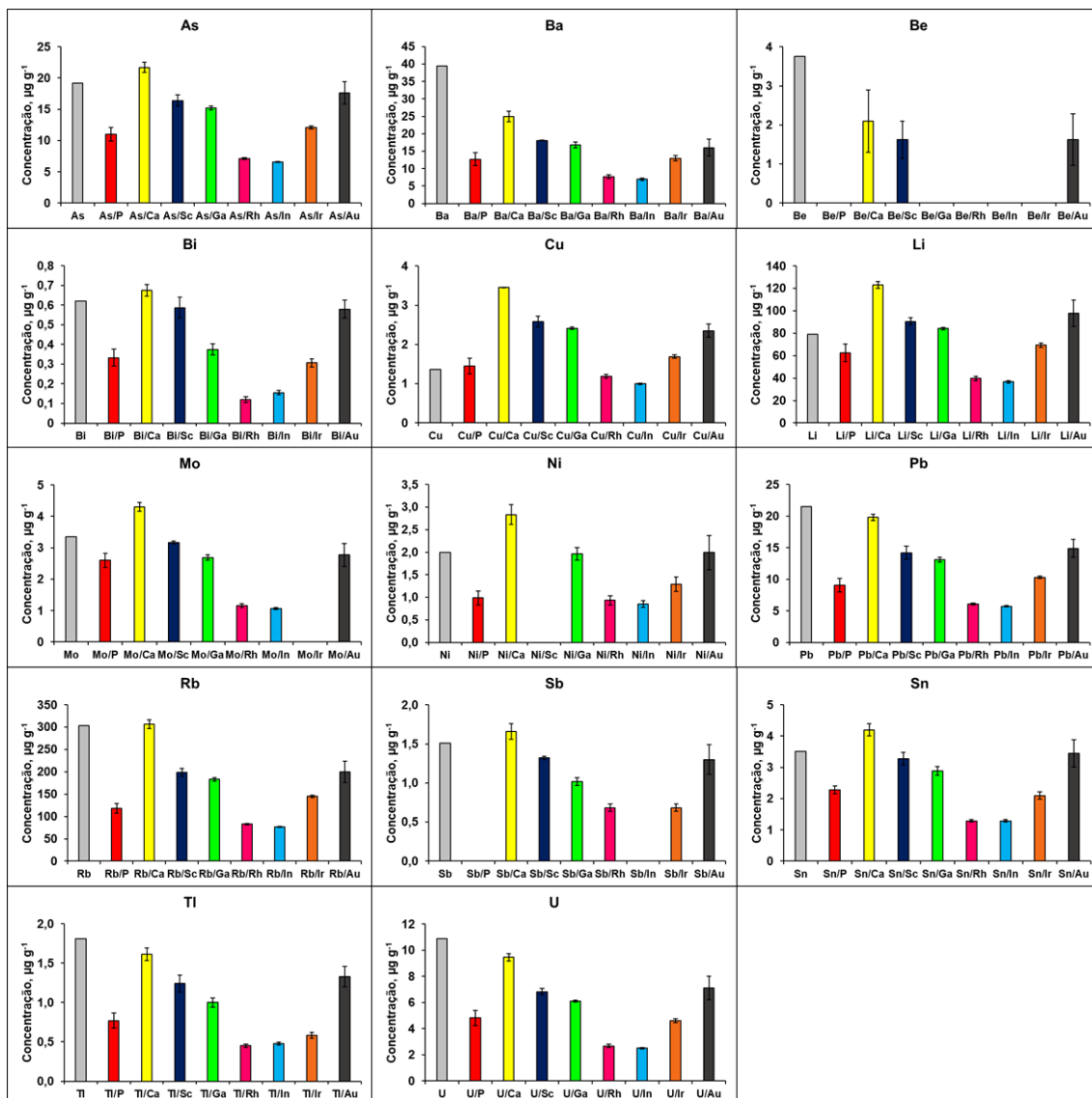
<b>Elemento</b>	<b>Valor encontrado (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor de referência (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concordância (%)</b>
As	12,1 ± 0,2	19,2	63,0
Ba	13,0 ± 0,8	39,5	32,9

Be	< LOQ	3,75	-
Bi	0,307 ± 0,021	0,62	49,5
Cd	< LOQ	0,023	-
Co	< LOQ	0,46	-
Cu	1,69 ± 0,04	1,36	124
<b>Li</b>	<b>69,3 ± 1,9</b>	<b>79,2</b>	<b>87,5</b>
Mo	-	3,35	-
Ni	1,29 ± 0,16	1,99	64,8
Pb	10,3 ± 0,2	21,5	47,9
Rb	145 ± 3	303	47,8
Sb	0,682 ± 0,046	1,51	45,2
Sn	2,10 ± 0,12	3,51	59,8
Tl	0,585 ± 0,036	1,81	32,3
U	4,61 ± 0,14	10,9	42,9
V	-	3,0	-

**Padronização com <sup>197</sup>Au**

<b>Elemento</b>	<b>Valor encontrado (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor de referência (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concordância (%)</b>
<b>As</b>	<b>17,6 ± 1,8</b>	<b>19,2</b>	<b>91,7</b>
Ba	16,0 ± 2,4	39,5	40,5
Be	1,63 ± 0,66	3,75	43,5
<b>Bi</b>	<b>0,579 ± 0,046</b>	<b>0,62</b>	<b>93,4</b>
Cd	< LOQ	0,023	-
Co	< LOQ	0,46	-
Cu	2,35 ± 0,17	1,36	173
Li	97,8 ± 11,8	79,2	123
<b>Mo</b>	<b>2,77 ± 0,36</b>	<b>3,35</b>	<b>82,7</b>
<b>Ni</b>	<b>1,99 ± 0,38</b>	<b>1,99</b>	<b>100</b>
Pb	14,9 ± 1,4	21,5	69,3
Rb	200 ± 24	303	66,0
<b>Sb</b>	<b>1,30 ± 0,19</b>	<b>1,51</b>	<b>86,1</b>
<b>Sn</b>	<b>3,45 ± 0,44</b>	<b>3,51</b>	<b>98,3</b>
Tl	1,33 ± 0,13	1,81	73,5
U	7,12 ± 0,90	10,9	65,3
V	< LOQ	3,0	-

Figura 10– Resultados da análise do riolito (GSJ-JR-2 *Ryolite*) por LA-ICP-MS. A HA foi usada como matriz na preparação dos padrões de calibração (n = 3). Os isótopos citados no eixo X foram usados na padronização interna (■ valor de referência).



### 4.8.3 Granito

A amostra de granito foi preparada e analisada da mesma forma que as amostras de fertilizante e riolito. O granito analisado contém naturalmente 0,001%, 0,50%, 2,42 µg g<sup>-1</sup> e 18,6 µg g<sup>-1</sup> de P, Ca, Sc e Ga, respectivamente. Portanto, foi necessário aplicar fatores de correção antes de ser calculada a razão do sinal do analito/sinal do PI. Os fatores de correção usados foram 18520 (para P), 78 (para Ca), 0,67 (para Sc) e 0,21 (para Ga).

Os resultados da análise da amostra de granito não foram satisfatórios quando a padronização interna foi feita com P (Tabela 08 e Figura 11). Isto pode ser devido à grande diferença da concentração de P na amostra e nos padrões. Isso confirma que a concentração do PI nas amostras e padrões deve ser similar. E a aplicação de fatores de correção elevados (18520 no caso do P) não é capaz de compensar a diferença.

No caso do Ca, para o qual o fator de correção foi menor, a padronização interna com este elemento possibilitou a determinação de Ba, Pb, Rb e Tl com boa exatidão (entre 94 e 111% de concordância). Os elementos Bi, Sn e U foram determinados com exatidão quando a padronização foi feita com Ga, Ir e Au como PI. A padronização com Ga e Ir também possibilitou a determinação exata de Ba, com concordâncias de 75,3% e 106%, respectivamente. O Sc foi um PI efetivo na determinação de Bi, Co e Li, enquanto o PI Rh foi efetivo na determinação de Bi, Co e Li. Assim como observado para a amostra de riolito, o In foi o PI menos efetivo na determinação dos analitos na amostra de granito. Neste material, foi possível apenas a determinação exata de Co, com 76% de concordância entre o valor encontrado e o valor de referência.

Diferentemente do riolito, onde 12 elementos foram determinados com boa exatidão, no granito foi possível determinar apenas 9 elementos. Considerando a concentração natural de Ca no granito, seria necessário apenas adicionar Au e Rh para que Ba, Bi, Co, Li, Pb, Rb, Sn, Tl e U fossem determinados com exatidão.

Não foi possível verificar a exatidão do método para As, Cu, Mo e Sb, pois a concentração desses elementos no granito estava abaixo do LOQ. Berílio, Ni e V não puderam ser determinados com exatidão nas condições do método.

Tabela 08– Resultados da análise de granito (GSJ-JG-2 *Granite*) por LA-ICP-MS. A HA foi usada como matriz na preparação dos padrões de calibração (n = 3).

<b>Padronização com <sup>31</sup>P</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Valor encontrado (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Valor de referência (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Concordância (%)</b>
As	< LOQ	0,68	-
Ba	6,86 ± 1,82	81	8,45
Be	< LOQ	3,26	-
Bi	0,090 ± 0,022	0,64	14,1
Cd	< LOQ	0,004	-
Co	< LOQ	3,62	-

Cu	< LOQ	0,49	-
Li	7,00 ± 1,42	42,2	16,6
Mo	< LOQ	0,37	-
Ni	< LOQ	4,35	-
Pb	2,32 ± 0,32	31,5	7,37
Rb	20,9 ± 2,9	301	6,94
Sb	< LOQ	0,057	-
Sn	< LOQ	3,0	-
Tl	0,193 ± 0,020	1,55	12,4
U	1,31 ± 0,23	11,3	11,6
V	< LOQ	3,78	-

**Padronização com <sup>43</sup>Ca**

Elemento	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor de referência ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concordância (%)
As	1,57 ± 0,03	0,68	231
<b>Ba</b>	<b>90,0 ± 0,62</b>	<b>81</b>	<b>111</b>
Be	1,43 ± 0,26	3,26	43,9
Bi	1,13 ± 0,04	0,64	176
Cd	< LOQ	0,004	-
Co	9,44 ± 0,39	3,62	261
Cu	< LOQ	0,49	-
Li	85,7 ± 1,9	42,2	203
Mo	< LOQ	0,37	-
Ni	< LOQ	4,35	-
<b>Pb</b>	<b>30,0 ± 1,8</b>	<b>31,5</b>	<b>95,2</b>
<b>Rb</b>	<b>283 ± 21</b>	<b>301</b>	<b>94,0</b>
Sb	< LOQ	0,057	-
Sn	4,45 ± 0,27	3,0	148
<b>Tl</b>	<b>1,49 ± 0,16</b>	<b>1,55</b>	<b>96,1</b>
U	15,7 ± 0,57	11,3	139
V	1,86 ± 0,05	3,78	42,2

**Padronização com <sup>45</sup>Sc**

Elemento	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor de referência ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concordância (%)
As	< LOQ	0,68	-
Ba	44,1 ± 3,7	81	54,4
Be	< LOQ	3,26	-
<b>Bi</b>	<b>0,614 ± 0,023</b>	<b>0,64</b>	<b>95,9</b>
Cd	< LOQ	0,004	-
<b>Co</b>	<b>4,36 ± 0,14</b>	<b>3,62</b>	<b>120</b>
Cu	< LOQ	0,49	-
<b>Li</b>	<b>40,1 ± 0,8</b>	<b>42,2</b>	<b>95,0</b>
Mo	< LOQ	0,37	-
Ni	-	4,35	-
Pb	13,5 ± 0,9	31,5	42,8
Rb	132 ± 12	301	43,8
Sb	< LOQ	0,057	-
Sn	2,21 ± 0,15	3,0	73,7
Tl	0,790 ± 0,078	1,55	51,0
U	7,12 ± 0,26	11,3	63,0

V	< LOQ	3,78	-
Padronização com <sup>69</sup> Ga			
Elemento	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor de referência ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concordância (%)
As	0,921 ± 0,021	0,68	135
<b>Ba</b>	<b>61,0 ± 6,7</b>	<b>81</b>	<b>75,3</b>
Be	< LOQ	3,26	-
<b>Bi</b>	<b>0,620 ± 0,014</b>	<b>0,64</b>	<b>96,9</b>
Cd	< LOQ	0,004	-
Co	5,73 ± 0,33	3,62	158
Cu	< LOQ	0,49	-
Li	55,0 ± 2,2	42,2	130
Mo	< LOQ	0,37	-
Ni	< LOQ	4,35	-
Pb	18,5 ± 0,8	31,5	59,5
Rb	179 ± 11	301	59,5
Sb	< LOQ	0,057	-
<b>Sn</b>	<b>2,77 ± 0,18</b>	<b>3,0</b>	<b>92,3</b>
Tl	0,858 ± 0,082	1,55	55,4
<b>U</b>	<b>9,54 ± 0,32</b>	<b>11,3</b>	<b>84,4</b>
V	< LOQ	3,78	-
Padronização com <sup>103</sup> Rh			
Elemento	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor de referência ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concordância (%)
As	< LOQ	0,68	-
Ba	35,3 ± 5,7	81	43,6
Be	-	3,26	-
Bi	0,307 ± 0,014	0,64	48,0
Cd	< LOQ	0,004	-
<b>Co</b>	<b>3,32 ± 0,39</b>	<b>3,62</b>	<b>91,7</b>
Cu	< LOQ	0,49	-
<b>Li</b>	<b>32,4 ± 3,0</b>	<b>42,2</b>	<b>76,8</b>
Mo	< LOQ	0,37	-
Ni	< LOQ	4,35	-
Pb	10,7 ± 0,2	31,5	34,0
Rb	101 ± 2	301	33,6
Sb	< LOQ	0,057	-
Sn	1,58 ± 0,08	3,0	52,7
Tl	0,480 ± 0,022	1,55	31,0
U	5,40 ± 0,49	11,3	47,8
V	< LOQ	3,78	-
Padronização com <sup>115</sup> In			
Elemento	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor de referência ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concordância (%)
As	< LOQ	0,68	-
Ba	28,5 ± 4,2	81	35,2
Be	< LOQ	3,26	-
Bi	0,298 ± 0,020	0,64	46,6
Cd	< LOQ	0,004	-
<b>Co</b>	<b>2,75 ± 0,31</b>	<b>3,62</b>	<b>76,0</b>

Cu	< LOQ	0,49	-
Li	26,9 ± 1,9	42,2	63,7
Mo	< LOQ	0,37	-
Ni	< LOQ	4,35	-
Pb	8,99 ± 0,44	31,5	28,5
Rb	83,9 ± 3,9	301	27,9
Sb	< LOQ	0,057	-
Sn	1,39 ± 0,02	3,0	46,3
Tl	0,459 ± 0,033	1,55	29,6
U	4,54 ± 0,49	11,3	40,2
V	< LOQ	3,78	-

**Padronização com <sup>193</sup>Ir**

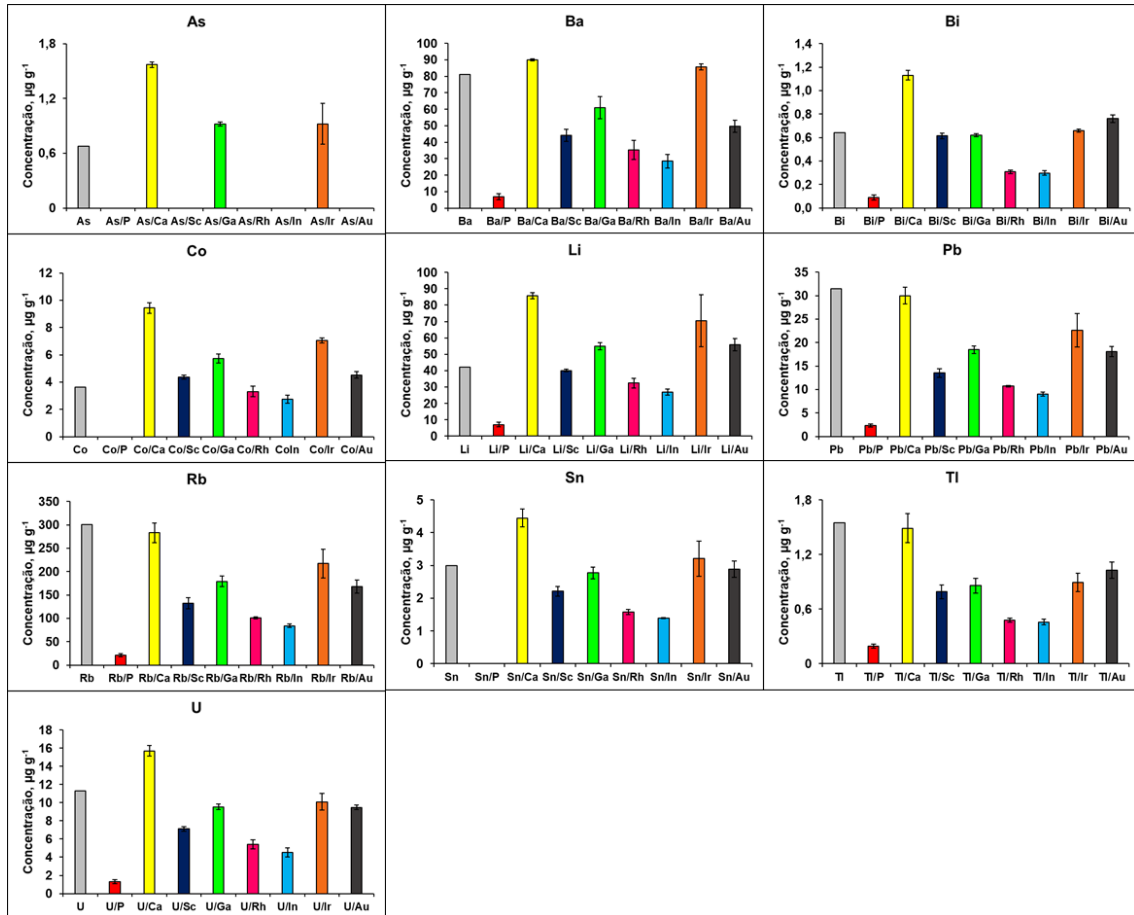
Elemento	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor de referência ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concordância (%)
As	0,923 ± 0,223	0,68	136
<b>Ba</b>	<b>85,7 ± 1,86</b>	<b>81</b>	<b>106</b>
Be	-	3,26	-
<b>Bi</b>	<b>0,658 ± 0,012</b>	<b>0,64</b>	<b>103</b>
Cd	< LOQ	0,004	-
Co	7,07 ± 0,19	3,62	195
Cu	< LOQ	0,49	-
Li	70,5 ± 16,0	42,2	167
Mo	-	0,37	-
Ni	< LOQ	4,35	-
Pb	22,6 ± 3,6	31,5	71,7
Rb	217 ± 31	301	72,1
Sb	< LOQ	0,057	-
<b>Sn</b>	<b>3,21 ± 0,54</b>	<b>3,0</b>	<b>107</b>
Tl	0,892 ± 0,101	1,55	57,5
<b>U</b>	<b>10,1 ± 0,9</b>	<b>11,3</b>	<b>89,4</b>
V	-	3,78	-

**Padronização com <sup>197</sup>Au**

Elemento	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor de referência ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concordância (%)
As	< LOQ	0,68	-
Ba	49,6 ± 3,6	81	61,2
Be	0,871 ± 0,183	3,26	26,7
<b>Bi</b>	<b>0,760 ± 0,031</b>	<b>0,64</b>	<b>119</b>
Cd	< LOQ	0,004	-
Co	4,53 ± 0,24	3,62	125
Cu	< LOQ	0,49	-
Li	55,9 ± 3,8	42,2	132
Mo	< LOQ	0,37	-
Ni	< LOQ	4,35	-
Pb	18,1 ± 1,1	31,5	57,5
Rb	168 ± 14	301	55,8
Sb	< LOQ	0,057	-
<b>Sn</b>	<b>2,89 ± 0,25</b>	<b>3,0</b>	<b>96,3</b>
Tl	1,03 ± 0,09	1,55	66,4
<b>U</b>	<b>9,49 ± 0,23</b>	<b>11,3</b>	<b>84,0</b>



Figura 11– Resultados da análise do granito (GSJ-JG-2 *Granite*) por LA-ICP-MS. A HA foi usada como matriz na preparação dos padrões de calibração (n = 3). Os isótopos citados no eixo X foram usados na padronização interna (■ valor de referência).



## 5 CONCLUSÃO

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a versatilidade da HA como matriz suporte na análise multielementar de materiais com diferentes matrizes por LA-ICP-MS. Para isso, foram avaliados parâmetros da técnica de LA-ICP-MS que influenciam diretamente nos resultados das análises, como: energia, diâmetro do feixe e velocidade de varredura da radiação laser e vazão do gás carreador. Foram escolhidos 80% de energia, diâmetro de 150  $\mu\text{m}$ , varredura de 150  $\mu\text{m s}^{-1}$  e 1,15  $\text{L min}^{-1}$  de vazão por proporcionarem melhor precisão, exatidão e sensibilidade em uma análise multielementar.

O processo de ablação com laser difere de um material para o outro, além de outros efeitos que ocorrem. Para contornar as diferenças e os efeitos de matriz normalmente são usados padrões internos (PI). Neste trabalho foram avaliados 9 PI, sendo 7 deles adicionados à HA e as amostras, previamente à preparação de pastilhas para posterior análise por LA-ICP-MS. Os PI adicionados foram Au, Ga, Ge, In, Ir, Rh e Sc, além dos já presentes na HA (Ca e P). Dentre os PI avaliados, apenas o Ge não pode ser considerado, devido à baixa intensidade do sinal gerado para a concentração avaliada. No entanto, Au, Ca, Ga, In, Ir, P, Rh e Sc possibilitaram a obtenção de curvas de calibração para 17 elementos, na faixa de concentração de 0,25 a 10,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ ,  $R^2$  superior a 0,99 e LOQ chegando a 0,25  $\text{ng g}^{-1}$  ( $^{205}\text{Tl}/^{193}\text{Ir}$ ). Estas curvas de calibração foram preparadas a partir de padrões preparados com HA.

A HA, que já havia sido utilizada em padrões de calibração na análise de ossos, dentes e materiais similares por LA-ICP-MS, foi explorada neste trabalho na análise de materiais de difícil de composição tais como fertilizante, riolito e granito. A calibração com padrões tendo HA como matriz tornou possível a determinação exata de As, Ba, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, U e V em fertilizante, As, Bi, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Rb, Tl e U em riolito, e Ba, Bi, Co, Li, Pb, Rb, Sn, Tl e U em granito, com concordâncias entre 75 e 120% em relação às concentrações de referência. O PI mais efetivo para cada analito variou de acordo com a matriz da amostra.

Os resultados do estudo mostraram que a HA é viável como matriz suporte em padrões de calibração na análise de materiais com matriz complexa por LA-ICP-MS. No entanto, o PI a ser usado precisa ser avaliado. No presente trabalho,

um estudo mais detalhado a respeito da performance dos PI não foi possível devido as limitações impostas pela pandemia da COVID-19.

## REFERÊNCIAS

- AMAIS, R. S. et al. Trace elements distribution in tropical tree rings through high-resolution imaging using LA-ICP-MS analysis. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 68, p. 126872, 2021.
- ANDRADE, D. F.; PEREIRA-FILHO, E. R. Direct Determination of Contaminants and Major and Minor Nutrients in Solid Fertilizers Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). **J. Agric. Food Chem.**, v. 64, n. 41, p. 7890–7898, 2016.
- BAGAS, C. K. et al. Trace isotope analysis of *Ricinus communis* seed core for provenance determination by laser ablation-ICP-MS. **Forensi Science International**, v. 270, p. 46-54, 2017.
- BARIN, J. S. et al. Determination of elemental impurities in pharmaceutical products and related matrices by ICP-based methods: a review. **Anal Bioanal Chem**, v. 408, p. 4547–4566, 2016.
- BAUER, G.; LIMBECK, A. Quantitative analysis of trace elements in environmental powders with laser ablation inductively coupled mass spectrometry using non-sample-corresponding reference materials for signal evaluation. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 113, p. 63-69, 2015.
- BECKER, J. S.; MATUSCH, A.; WU, B. Bioimaging mass spectrometry of trace elements – recent advance and applications of LA-ICP-MS: A review. **Anal. Chim. Acta.**, v. 835, p. 1-18, 2014.
- BERGEN, B.; VERBEECK, M.; SMOLDERS, E. Trace metal accumulation in agricultural soils from 2 mineral phosphate fertiliser applications in European 3 long-term field trials. **European Journal of Soil Science**, v. 73, n. 1, p. 13167, 2022.
- BONTA, M. et al. Application of gold thin-films for internal standardization in LA-ICP-MS imaging experiments. **Analyst**, v. 139, p. 1521, 2014.
- BONTA, M. et al. Acomparison of sample preparation strategies for biological tissues and subsequent trace element analysis using LA-ICP-MS. **Anal Bioanal Chem**, v. 409, p. 1805–1814, 2017.
- BORGES, A. R. et al. Method development for the determination of cadmium in fertilizer samples using high-resolution continuum source graphite furnace

atomic absorption spectrometry and slurry sampling. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 7, p. 529-535, 2011.

BREITER, K. et al. Lithium and trace-element concentrations in trioctahedral micas from granites of different geochemical types measured via laser ablation ICP-MS. **Mineralogical Magazine**, v. 81, n. 1, p. 15–33, 2017.

CHACÓN-MADRI, K.; ARRUDA, M. A. Z. Internal standard evaluation for bioimaging soybean leaves through laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a plant nanotechnology approach. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, p. 1720-1728, 2018.

CHEN, W. et al. Progress in ICP-MS Analysis of Minerals and Heavy Metals in Traditional Medicine. **Front. Pharmacol.**, v. 13, p. 891273, 2022.

CHEWA, D. et al. LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology. **Chemical Geology**, v. 559, p. 119917, 2021.

COOFMAN, S.; RASIC, J. T. Rhyolite characterization and distribution in central Alaska. **Journal of Archaeological Science**, v. 57, p. 142-157, 2015.

CUI, X.; SUN, M.; ZHAO, Z. Syn-orogenic A-type granites and post-collisional I-type granites in the southern Chinese Altai: Petrogenesis and implications for granite classification. **Gondwana Research**, v. 111, p. 20-34, 2022.

DARKE, S. A.; TYSON, J. F. Interaction of laser radiation with solid materials and its significance to analytical spectrometry. A review. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 9, p. 145-209, 1993.

DOBLE, P. A. et al. Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry Imaging in Biology. **Chem. Rev.**, v. 121, n. 19, p. 11769–11822, 2021.

DOSSI, C. et al. Exploiting Laser-Ablation ICP-MS for the Characterization of Salt-Derived Bismuth Films on Screen-Printed Electrodes: A Preliminary Investigation. **Biosensors**, v. 10, n. 9. p. 119, 2020.

DRAHLER, J. et al. Regionalized quantitative LA-ICP-MS imaging of the biodegradation of magnesium alloys in bone tissue. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 30, p. 2459-2468, 2015.

DURRANT, S. F. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects. **J. Anal. Atomic Spectrom.**, v. 14, p. 1385-1403, 1999.

- FANG, P. et al. Substituting Organic Fertilizer for Chemical Fertilizer: Evidence from Apple Growers in China. **Land**, v. 10, n. 8, p. 858, 2021.
- FURUKAWA, K. et al. Structural variation and the development of thick rhyolite lava: A case study of the Sanukayama rhyolite lava on Kozushima Island, Japan. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 369, p. 1-20, 2019.
- GIESEN, C. et al. Iodine as an elemental marker for imaging of single cells and tissue sections by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 26, p. 2160-2165, 2011.
- GeoReM. Geological and Environmental Reference Materials. 2022. Disponível em: < <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>>. Acesso em: 17 de julho.
- GUPTA, D. K. et al. Walther. Role of phosphate fertilizers in heavy metal uptake and detoxification of toxic metals. **Chemosphere**, v. 108, p. 134–144, 2014.
- HUBER, B. et al. Comparative analysis of biogenic and chemical sulfuric acid attack on hardened cement paste using laser ablation-ICP-MS. **Cement and Concrete Research**, v. 87, p. 14-21, 2016.
- KILL, Y.; JUNG, H. LA-ICP-MS analysis of natural rock samples using XRF glass beads. **Geosciences Journal**, v. 19, n. 1, p. 45-52, 2015.
- KIMURA, J. I.; CHIANG, K.; FURUSAWA, A. Analysis of matrix effect in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for rhyolitic glass: Critical evaluation with new Aso-4 b-W synthetic glass blocks. **Geochemical Journal**, v. 52, n. 3, p. 227-240.
- KOLKER, A. et al. Trace element partitioning during coal preparation: Insights from U.S. Illinois Basin coals. **International Journal of Coal Geology**, v.243, p. 103781, 2101.
- KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ,: 2016.
- LAFITI, Z.; JALALI, M. Trace element contaminants in mineral fertilizers used in Iran. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 25, p. 31917-31928, 2018.

- LAUREIJS, C. T.; COOGAN, L. A.; SPENCE, J.. In-situ Rb-Sr dating of celadonite from altered upper oceanic crust using laser ablation ICP-MS/MS. **Chemical Geology**, v. 579, p. 120339, 2021.
- LECKA, A., et al. Provenance studies of Corsican rhyolite artefacts: Assessment of geochemical analysis methods. **Comptes Rendus Palevol.**, v. 17, p. 220-232, 2018.
- LIANG, Q.; JING, H.; GREGOIRE, D. C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Talanta**, v. 51, n. 3, p. 507-513, 2000.
- LIMA, A. F.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Alternative analytical method for metal determination in inorganic fertilizers based on ultrasound-assisted extraction. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 28, n. 8, p. 1519-1524.
- LIMBECK, A.; BONTA, M.; NISCHKAUER, W. Improvements in the direct analysis of advanced materials using ICP-based measurement techniques. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 32, p. 212-231, 2017.
- LOTTERMOSER, B. G. Trace metal enrichment in sugarcane soils due to the long-term application of fertilisers, North Queensland, Australia: geochemical and Pb, Sr, and U isotopic compositions. **Australian Journal of Soil Research**, v. 47, n. 3, p. 311-320, 2009.
- MACKEY, E. A. et al. Development and certification of the new SRM 695 trace elements in multi-nutrient fertilizer. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 387, p. 2401–2409, 2007.
- MAKINO, Y.; KUROKI, Y.; HIRATA, T. Determination of major to trace elements in metallic materials based on the solid mixing calibration method using multiple spot-laser ablation-ICP-MS. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 34, n. 9, p. 1794-1799, 2019.
- MONTASER, A. **Inductively coupled plasma mass spectrometry**. Nova York: Wiley-VCH, 1998.
- NEVES, V. M. et al. Rare earth elements profile in a cultivated and non-cultivated soil determined by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 198, p. 409-416, 2018.
- NUNES, L. C. et al. A chemometric approach exploring Derringer's desirability function for the simultaneous determination of Cd, Cr, Ni and Pb in micronutrient fertilizers by laser-induced breakdown spectroscopy.

**Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 154, p. 25-32, 2019.

ONDREJKA, M. et al. Permian A-type rhyolites of the Drienok Nappe, Inner Western Carpathians, Slovakia: Tectonic setting from in-situ zircon U-Pb LA-ICP-MS dating. **Geologica Carpathica**, v. 73, n. 2, p.123-136, 2022.

PEARCE, N. J. G. et al. The application of laser ablation ICP-MS to the analysis of volcanic glass shards from tephra deposits: bulk glass and single shard analysis. **Global and Planetary Change**, v. 21, n. 1-3, p. 151-171, 1999.

PESSOA, G. S. et al. A quantitative approach for Cd, Cu, Fe and Mn through laser ablation imaging for evaluating the translocation and accumulation of metals in sunflower seeds. **Talanta**, v. 167, p. 317-324, 2017.

POZEBON, D.; SCHEFFLER, G. L.; DRESSLER, V. L. . Recent applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for biological sample analysis: a follow-up review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, p. 890-191, 2017.

PRAAMSMA, M. L.; PARSONS, P. J. Calibration strategies for quantifying the Mn content of tooth and bone samples by LA-ICP-MS. **Accred. Qual. Assur.**, v. 21, n. 6, p. 385-393, 2016.

RAHMAN, K. M. A.; ZHANG, D. Effects of Fertilizer Broadcasting on the Excessive Use of Inorganic Fertilizers and Environmental Sustainability. **Sustainability**, 2018, v. 10 ,n. 3, p. 759, 2018.

QIAO, L. et al. A novel calibration strategy for the analysis of airborne particulate matter by direct solid sampling ETV-ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 159, p. 104747, 2020.

RAJPUT, J. S.; TRIVEDI, M. K. Determination and assessment of elemental concentration in the atmospheric particulate matter: a comprehensive review. **Environ Monit Assess**, v. 194, n. 243, 2022.

SNEDDON, J. et al. Sample Preparation of Solid Samples for Metal Determination by Atomic Spectroscopy—An Overview and Selected Recent Applications. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 41, n. 1, p. 1-14, 2006.

SPANU, D. et al. Quantitative Determination of the Surface Distribution of Supported Metal Nanoparticles: A Laser Ablation–ICP–MS Based Approach. **Chemosensors**, v. 9, n. 4, p. 77, 2021.



- SOUZA, S. O. et al. Simultaneous determination of macronutrients, micronutrients and trace elements in mineral fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 96, p. 1-7, 2014.
- SOUZA, S. O. et al. Determination of copper and mercury in phosphate fertilizers employing direct solid sampling analysis and high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 114, p. 58-64, 2015.
- STADLNAUER, C. et al. History of individuals of the 18<sup>th</sup>/19<sup>th</sup> centuries stored in bones, teeth, and hair analyzed by LA-ICP-MS — a step in attempts to confirm the authenticity of Mozart's skull. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 388, p. 593-602, 2007.
- SUEMA, J. et al. Combination of immunohistochemistry and laser ablation ICP mass spectrometry for imaging of cancer biomarkers. **Proteomics.**, v. 8, p. 3775-3784, 2008.
- UGARTE, A. et al. Development of matrix-matching hydroxyapatite calibration standards for quantitative multi-element LA-ICP-MS analysis: application to the dorsal spine of fish. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 26, p. 1421-1427, 2011.
- UNO, K. et al. Paleomagnetic investigation of rhyolite lava: Is rhyolite with clearly marked flow structure a high-fidelity geomagnetic field recorder?. **Earth Planet Sp**, v. 65, p. 331-336, 2013.
- VANDERSCHÉE, C. R. et al. Quantification of local zinc and tungsten deposits in bone with LA-ICP-MS using novel hydroxyapatite-collagen calibration standards. **Anal. At. Spectrom.**, v. 36, p. 2431-2438, 2021.
- VEGA, R. G. et al. Quantitative bioimaging of Ca, Fe, Cu and Zn in breast cancer tissues by LA-ICP-MS. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 32, p. 671-676, 2017.
- VOSS, M. et al. A new approach to calibration and determination of selected trace elements in food contact polymers by LA-ICP-MS. *Talanta*, v. 170, p. 488-495, 2017.
- WANG, H. A. O. et al. Fast chemical imaging at high spatial resolution by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 85, p. 10107-10116, 2013.

- WANG, S.; BROW, R.; GRAY, D. Application of Laser Ablation-ICPMS to the Spatially Resolved Micro-Analysis of Biological Tissue. **Applied Spectroscopy**, v. 48, n. 11, p. 1321-1325.
- XU, Y.; JIANG, S.; ZHU, J. Factors controlling the formation of large porphyry Cu deposits: A case study from the Jiurui ore district of Middle-Lower Yangtze River Metallogenic Belt using in situ zircon and apatite chemistry from syn-mineralization intrusions. **Ore Geology Reviews**, v. 133, p. 104082, 2021.
- ZHANG, S. et al. Elemental fractionation and matrix effects in laser sampling based spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 31, n. 2, p. 358-382, 2016.
- ZHU, L. et al. Simultaneous Determination of Major and Trace Elements in Fused Volcanic Rock Powders Using a Hermetic Vessel Heater and LA-ICP-MS. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 37, n. 2, p. 207-219, 2013.
- ZOROV, N. B. et al. A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 65, n. 8, p. 642–657, 2010.