

va. Assim como também, avaliar a possibilidade de desenvolver medicamentos em que as substâncias químicas são oriundas de microrganismos e plantas medicinais, e por isso, podem ser menos nocivas à saúde humana. E por último, o setor de cosméticos tem buscado se aprofundar nos conhecimentos sobre o microbioma da pele, e também, das interações das substâncias químicas presentes na pele com os constituintes de formulações cosméticas, principalmente, para desenvolver produtos que não causem reações alérgicas e atenda as outras necessidades do mercado.

Para a maioria desses estudos, utilizam-se a técnica de LC-MS para fazer a caracterização e quantificação das substâncias químicas, entretanto, a metodologia de capL-ICP-MS/MS (do inglês, capillary liquid chromatography ICP-MS/MS) está sendo uma alternativa para realizar análises de peptídeos e fosfopeptídeos, sendo que as moléculas são separadas pela técnica de LC capilar e determinadas usando ICP-MS/MS com cela de reação com O₂. É possível quantificar peptídeos

e fosfopeptídeos em concentrações na faixa de µg L⁻¹ com confiabilidade com a vantagem que diminui as etapas envolvidas no procedimento final de preparo de amostras, embora ainda exista a necessidade dos processos extrativos e de purificação (dependendo da sua matriz).

Outro desafio analítico onde o ICP-MS/MS apresenta grande destaque é a determinação de metais nobres que compõem o grupo da platina (Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt). Como a aplicação destes metais é importante para diferentes áreas como médica, materiais avançados, ligas e catalisadores para a indústria farmacêutica, sua mineração é muito interessante do ponto de vista comercial. Em virtude das baixas concentrações encontradas em minérios, vários procedimentos de análise considerando correções matemáticas, remoção de matriz e uso de sistemas avançados de ICP-MS com alta resolução (HR-ICP-MS, do inglês high resolution ICP-MS) já foram propostos. No entanto, algumas interferências estão além da resolução de HR-ICP-MS comerciais, onde um ICP-MS/MS tem grande

potencial. Usando gás amônia na cela de reação, as interferências que ocorrem sobre os metais do grupo da platina são drasticamente reduzidas ou até eliminadas, permitindo a quantificação de Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt em concentrações abaixo de 1 µg L⁻¹ na presença expressiva de 10 ppm de diferentes interferentes.

Por fim, seja em atividades de rotina ou em pesquisas avançadas, as inovações tecnológicas em Espectrometria Atômica abrem espaço para a determinação elementar cada vez mais rápida, precisa e completa. Vivemos hoje um cenário de ampla expansão de fronteiras analíticas, seja com o uso de sistemas mais rentáveis ou com aqueles que permitem enxergar quantidades cada vez menores de analitos, cujos resultados complementam dados de outras técnicas e permite uma visão holística do desafio analítico.

Referência

© Agilent Technologies, Inc. 2020. Handbook of ICP-QQ Applications using the Agilent 8800 and 8900. Published In The Usa: De.0690046296, 2020. 329 p. 5991-2802EN.



Rodolfo Lorençatto

rodolfo.lorenzatto@agilent.com

Pós-graduação em Química com Atribuições Tecnológicas pela UFPA, cursando Mestrado Profissional na Universidade de São Paulo e Gestão de Marketing com Ênfase em Mídias Digitais na Fundação Getúlio Vargas. Atua no segmento de Espectrometria Atômica há 10 anos, com experiência como analista químico, especialista de suporte e atualmente é cientista de aplicações em espectrometria atômica na Agilent Technologies Brasil Ltda.



Ingrid Ferreira Costa

ifregid@gnail.com

Mestrando em Gestão, Formadora em I&D (MPPSP) atuando na área de pesquisa de Desenvolvimento e Inovação Farmacêutica focado no estudo metabólico de microrganismos e plantas medicinais. Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas (MPPSP e FAPESP), CIO de Bioquímica Consultoria, Empreendedora Científica, Especialista em P&D, sobretudo, em executar investigações analíticas e know-how em desenvolver novas metodologias analíticas. Fundadora dos eventos online: WebConat, Conciência e Consp@watt.

ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE ICP-MS

Por Oscar Vega Bustillos*

Em 1835 o filósofo francês Auguste Comte declarou que a humanidade jamais conseguiria analisar a composição química do material que é constituído o Sol e outras estrelas, uma vez que os seres humanos nunca poderiam atingir estes lugares. Ele estava errado, já que por meio da técnica analítica da espectroscopia atômica (Atomic Spectroscopy AS) desenvolvida por Joseph von Fraunhofer a composição química do Sol e outros astros distantes da Terra foi analisada. Fraunhofer inventou o espectroscópio ótico e a rede de difração, mas graças aos estudos posteriores de Robert Bunsen e Gustav Kirchhoff a maioria dos elementos químicos foram caracterizados obtendo tabelas com as linhas espectrais de absorção e emissão via AS. A espectroscopia é uma técnica analítica utilizada para descobrir a constituição química dos materiais a partir da luz que eles emitem ou absorvem (Figura 1). Entre estas técnicas incluem a espectroscopia de absorção atômica (AAS) e a espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

A AAS usa a absorção da luz pelos átomos para medir suas concentrações. Inicialmente, a amostra é vaporizada em um forno a chama ou grafite. A concentração elementar de uma amostra pode ser determinada à medida que os átomos fazem a transição para um nível de energia superior por meio da absorção de luz. O instrumento é calibrado usando soluções padrão para os elementos a serem quantificados. No entanto, o AAS está sujeito a certos efeitos de matriz que podem exigir o uso de modificadores químicos. O uso do forno de grafite reduz os efeitos da matriz devido à sua alta temperatura, mas não totalmente.

A ICP-OES é outra técnica usada para determinar elementos químicos em uma amostra. O ICP excita os átomos e os íons de uma amostra para produzir luz de comprimentos de ondas característicos de cada um dos elementos da amostra. Embora a alta temperatura do plasma elimine os efeitos da matriz, existem interferências causadas pela sobreposição dos comprimentos de ondas espectrais de certos

elementos, o que torna difícil distinção desses elementos em uma amostra.

Para contornar os problemas analíticos inerentes das técnicas da AS, vários pesquisadores exploraram uma nova técnica que eliminasse estas dificuldades. Os pesquisadores R.S. Houk, V.A. Fassel, G.D. Fiesch e H.J. Svec da Universidade americana de Iowa (ISU, Ames, USA) e A. Gray da Universidade do Reino Unido, Surrey, exploraram a viabilidade da Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) para a determinação de concentrações elementares e razões de abundância isotópica em solução.

Vários problemas técnicos foram encontrados por esses pioneiros durante suas pesquisas. O primeiro problema era a abertura de vácuo do fluxo de gás quente. Eles usaram um pequeno orifício de amostragem com um diâmetro de 50 µm, que frequentemente ficava obstruído por sais. O segundo problema era o arqueamento elétrico entre o plasma e o orifício de amostragem. Isso gerou muitos íons

duplamente carregados e outros íons interferentes no espectro de massas. Estes problemas foram contornados utilizando um orifício maior de amostragem, dez vezes maior que o original para evitar um possível entupimento. Desenvolveram uma interface entre o ICP e o MS por meio de um sistema de bombeamento de vácuo criogênico que extraia os íons do plasma através do orifício para o espectrômetro de massa com alta fidelidade. Além disso, modificações adicionais foram necessárias para fazer o sistema funcionar, tais como o aterramento elétrico da fonte de plasma em relação ao espectrômetro de massa e a remoção de interferências de radiofrequência da fonte de plasma.

O primeiro instrumento comercial foi lançado em 1983 pela Perkin Elmer/Sciex quando apresentou o modelo ELAN 250. A partir deste analisador obteve-se uma melhoria significativa nos limites de detecção e velocidade para análise elementar comparada com os analisadores AS. O ICP-MS pode analisar 90% dos elementos na tabela periódica em concentrações que variavam de 0,5 a 10 partes por bilhão (ppb).

O ICP-MS está constituído dos seguintes componentes (Figura 2):

Sistema de introdução de amostra: Consiste na bomba peristáltica, nebulizador e câmara de pulverização que introduz a amostra para o analisador.

Tocha ICP: Gera o plasma que serve como fonte de íons do ICP-MS, convertendo os átomos do analito em íons.

Interface: Liga a fonte de íons ICP em pressão atmosférica ao espectrômetro de massa em alto vácuo.

Sistema de vácuo: Fornece alto vácuo para óptica de íons, quadrupolo e detector.

Lentes: Focaliza o feixe de íons para transmissão para o quadrupolo.

Quadrupolo: Atua como filtro de massas para discriminar os íons por sua razão m/z .

Detector: Conta os íons individuais que foram discriminados pelo quadrupolo.

Processamento de dados: Controla os parâmetros do instrumento, além de processar os dados gerados pelo detector para obtenção dos espectros de massas.

A maioria das amostras analisadas por ICPMS são líquidas. No entanto, amostras sólidas podem

ser analisadas por meio de Lasers. Amostras gasosas podem ser analisadas introduzindo-as diretamente no instrumento.

O ICP-MS detecta e quantifica os isótopos específicos de um elemento. A determinação da razão isotópica é utilizada em uma variedade de aplicações científicas. Por exemplo, na geologia, pode-se obter a datação de rochas, na área nuclear, o enriquecimento do combustível nuclear e na biologia é possível determinar a fonte de um contaminante ou um traçador biológico em estudos.

O instrumento ICP-MS mede a maioria dos elementos da tabela periódica. Os elementos apresentados em cores na Figura 3 podem ser analisados pelo ICP-MS com limites de detecção abaixo de partes por trilhões (ppt). Os elementos em cores brancas, o ICP-MS não pode detectar por razões inerentes a seu funcionamento. Por exemplo, argônio é utilizado como gás de arraste na tocha do plasma. Certamente o ICP-MS é o estado da arte na análise de elementos químicos de uma determinada amostra, mas ainda tem que ser pesquisada e explorada uma nova técnica que consiga analisar os elementos em cor branca da tabela periódica da Figura 3. Mais um desafio para a química analítica.

A preparação de amostra para ICP-MS é muito semelhante ao usado em AAS e ICP-OES, e em muitos casos é idêntico. Os padrões são analisados para gerar uma curva de calibração e os sinais de amostras desconhecidas são comparados com a curva de calibração para determinar a concentração de cada metal na amostra. O software processa os dados e gera os resultados quantitativos dos analitos em estudo, podendo até calcular a razão de isótopos por meio da técnica de diluição isotópica.

Na análise da composição química elementar de uma determinada amostra, o ICP-MS tem vantagens quando comparadas com outras técnicas, como AAS e ICP-OES. O ICP-MS geralmente tem menos interferências do que ICP-OES e é muito mais rápido do que AAS. Além da detecção do ICP-MS atingir limites muito mais baixos do que aqueles que podem ser alcançados por ICP-OES e AAS.

Por meio do analisador de quadrupolo, o ICP-MS é capaz de medir até 35 elementos em uma

amostra em dois a três minutos. O espectrômetro de massas e todos os acessórios do ICP-MS estão sob o controle de um computador. Desta forma o sistema pode literalmente operar por 24 horas ininterruptas, analisando mais de 300 amostras por dia. Em suma, nenhuma outra tecnologia pode fornecer um nível de limite tão baixo de detecção e uma alta produtividade para análise elementar encontrados no ICP-MS. Mas a grande vantagem da técnica de ICP-MS é obter a abundância isotópica dos analitos detectados corroborando com a validação dos resultados analisados, além de obter espectros de massas mais simples e com baixo ruído comparado com outras técnicas analíticas. As desvantagens do ICP-MS são as seguintes: baixa contagem de íons, baixa eficiência de transmissão dos íons, detecção de isômeros, requisitos operacionais com alto grau de instrução, alto custo dos insumos especialmente consumo de gás Argônio, depende de sistema de alto vácuo e principalmente tem o custo bem mais elevado que o AAS e o ICP-OES.



Figura 1: Princípio de detecção da espectroscopia sendo uma técnica analítica utilizada para descobrir a constituição química dos materiais a partir da luz que eles emitem ou absorvem.

Fonte: <http://vegasciencia.blogspot.com/pagina-03.html>



Figura 2: Diagrama esquemático do espectrômetro de massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS).

Fonte: <http://www.vegasciencia.com.br>



Figura 3: Elementos químicos apresentados em cores que podem ser analisados pelo ICP-MS com limites de detecção abaixo de partes por trilhões (ppt). Os elementos em branco o ICP-MS não pode analisar.

Fonte: <https://doi.org/10.1007/978-94-007-0251-1>

Referências bibliográficas

- 1) A. Morrison, "Inductively coupled plasma mass spectrometry", John Wiley & Sons, 1998.
- 2) R. Thomas, "Practical guide to ICP-MS. A tutorial for beginners", CRC Press, 2008.
- 3) M.E. Al-Hakani, "Guideline of inductively coupled plasma mass spectrometry ICP-MS" in Chemistry: Apply separation science. Springer, 2019.



Oscar Vega Bustillos

Pesquisador do Centro de Química e Meio Ambiente CQMA do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)
Tel.: 55-11-2810-5654 - E-mail: ovega@ipen.br - Site: www.vegasciencia.blogspot.com.br