

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM QUÍMICA ANALÍTICA

DIRCE POZEBON

Florianópolis, 1998.

**USO DA VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA PARA A INTRODUÇÃO DE
AMOSTRAS NO ICP-MS**

DIRCE POZEBON

**ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**



PROF. DR. ADILSON J. CURTIUS

Orientador



PROF. DR. VALDIR SOLDI

Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Norbert Miekeley
PUC- RJ



Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
UFSC



Profa. Dra. Márcia Messias da Silva
UFRGS



Profa. Dra. Marina Beatriz Vasconcellos
IPEN - SP

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA ANALÍTICA**

**USO DA VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA PARA A INTRODUÇÃO DE
AMOSTRAS NO ICP-MS**

Dirce Pozebon

ORIENTADOR: PROF. DR. ADILSON J. CURTIUS

Florianópolis, dezembro de 1998.

*Ao meu pai (in memoriam), à
minha mãe, aos meus irmãos e
ao Valderi*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Adilson (orientador) e ao Valderi pela ajuda constante. Agradeço ainda a ajuda dos colegas Edgar e Reinaldo, dos funcionários da biblioteca do CFM e da secretaria de Pós-Graduação em Química.

Agradeço a todos os que contribuíram para a realização deste trabalho, incluindo professores, pesquisadores, funcionários, engenheiros, técnicos em eletrônica, colegas, e trabalhadores brasileiros que com seus impostos mantêm esta Universidade e as pesquisas que nela se realizam.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIações E UNIDADES	xiii
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Instrumentação	2
1.2. Acoplamento da Vaporização Eletrotérmica à Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ETV-ICP-MS)	14
1.3. Transporte do Vapor do Analito Produzido no Tubo de Grafite.....	19
1.4. Interferências em ICP-MS	23
1.4.1. Interferências Espectrais	23
1.4.2. Interferências Não-Espectrais.....	26
1.5. Modificadores Químicos.....	29
1.6. Parâmetros de Operação Forno.....	32
1.7. Separação da Matriz/Pré-Concentração do Analito	36
1.8. Vantagens e Aplicações da ETV	39
1.9. Calibração em ICP-MS.....	40
2. PROPOSTA DE TRABALHO	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1. Análise Direta da Água do Mar.....	53
3.1.1. Determinação de Ti, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, Ni, As, Se e V.....	53
3.1.2. Determinação de Mo, U e B.....	55
3.2. Análise da Água do Mar com Separação de Matriz	56
3.2.1. Sistema FIA.....	56
3.2.2. Materiais e Reagentes.....	60
3.3. Análise de Suspensões.....	61
3.3.1. Calibração Externa e Adição de Analito.....	61
3.3.2. Diluição Isotópica.....	62
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS	65

4.1. Estudo de Interferentes	65
4.1.2. Análise Direta da Água do Mar	85
4.1.2.1. Determinação de Ti, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, Ni, As, Se e V	85
4.1.2.2. Determinação de Mo, B e U	89
4.1.2.2.1. Determinação de Mo e U.....	89
4.1.2.2.2. Determinação de Boro.....	97
4.2. Determinação de Cu, Cd, As, Se, Pb, Bi e Tl	104
4.2.1. Parâmetros da Pré-Concentração/Eluição	104
4.2.2. Parâmetros do Forno de Grafite	111
4.2.3. Figuras de Mérito Obtidas.....	112
5. APLICAÇÃO DAS METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS PARA ANÁLISE DE ÁGUA DO MAR.....	116
6. ANÁLISE DE AMOSTRAS BIOLÓGICAS APÓS TRATAMENTO COM TMAH	123
6.1. Calibração externa e adição de analito.....	123
6.1.1. Preparo da amostra	123
6.1.2. Limites de Detecção	123
6.1.3. Condições do plasma e forno de grafite.....	126
6.1.4. Resultados das análises	131
6.2. Diluição isotópica	135
7. CONCLUSÕES	142
8. REFERÊNCIAS.....	145
9. ANEXO.....	164

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Corte longitudinal de uma tocha de ICP; H: campo magnético induzido; I: bobina de indução. *Adaptada de 1*.....5
- Figura 2.** Representação esquemática dos processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma. *Adaptada de 2*.....6
- Figura 3.** Esquema de um espectrômetro de ICP-MS.....7
- Figura 4.** Esquema de um quadrupolo (superior) e do processo de separação dos íons (inferior); a) no plano das barras positivas (eixo x) e b) no plano das barras negativas (eixo y). *Adaptada de 1 e 9*.....12
- Figura 5.** Esquema do diagrama de estabilidade da transmissão dos íons através do quadrupolo. Em a) x é a região onde nenhum dos íons passa pelo quadrupolo, em 1 passam os íons M_1 , M_2 e M_3 , em 2 passam os íons M_2 e M_3 e em 3 somente o íon M_3 passa; e b) a combinação de DC e RF resulta na linha de varredura, mostrando que os íons são transmitidos sequencialmente através do quadrupolo (aqueles situados acima da linha de varredura).....13
- Figura 6.** Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS, em (a) pré-tratamento da amostra e (b) vaporização. *Adaptada de 27*.....18
- Figura 7.** Fluxos do Ar no forno. (a) durante a etapa de pré-tratamento da amostra; (b) durante a etapa de vaporização da amostra. *Adaptada de 27*.....18
- Figura 8.** Diagrama do sistema FIA. As linhas cheias representam as situações onde fluem as soluções ou ar no sentido da coluna de pré-concentração, exceto em (D), onde a linha tracejada que começa entre os pontos c e d e que vai para a válvula V_5 indica a direção do fluxo de ar que está aspirando o metanol; P_1 e P_2 : bomba peristáltica, PC: coluna de pré-concentração, CC: coluna de purificação, V_1, \dots, V_5 : válvulas solenóides, R: reciclo, W: descarte, a,b,c,d,e: pontos de confluência.....59
- Figura 9.** Influência dos interferentes sobre 5 $\mu\text{g/L}$ dos analitos, em PN-ICP-MS.....70
- Figura 10.** Intensidade do sinal de 5 $\mu\text{g/L}$ dos analitos (cinza); na presença de 2000 mg/L de P, K, Ca, Mg e S, sem analito (verde); na presença do branco [(HNO₃ 2 % (v/v), em azul], nas diferentes temperaturas de pirólise (carreador: 10 μl de água do mar certificada NASS-4, diluída 1 + 399; volume de amostra: 20 μL).....74
- Figura 11.** Sinal de 5 $\mu\text{g/L}$ dos analitos (cinza) e sinais aparentes dos mesmos (verde) na presença de 2000 mg/L de Na e Cl. Para As, Se, Zn e Ge foi usado Pd como modificador químico, nas diferentes temperaturas de

pirólise (carreador: 10 µl de água do mar certificada NASS-4, diluída 1 + 399; volume de amostra: 20 µL).....	76
Figura 12. Sinal de 2 µg/L dos analitos na ausência de água do mar (cinza) e na presença de água do mar purificada (azul). Para a solução analítica foi usada NASS-4 diluída 1 + 399 como carreador. Os modificadores químicos usados foram Pd (este somente para Zn, Se, As, Ge, Cd, Tl, Pb e Bi) + NH ₄ NO ₃ (este para todos os elementos).....	78
Figura 13. Curvas de temperatura de pirólise de 2,0 µg/L dos analitos adicionados à água do mar purificada.	79
Figura 14. Sinais transientes de 2 µg/L dos analitos em HNO ₃ 2 % (v/v); na ausência (coluna à esquerda) e presença de água do mar (coluna à direita).	80
Figura 15. Sinal transiente do ⁵³ Cr e ⁵⁴ Fe na presença de HNO ₃ 2 % (v/v) em (a) e 5,0 µg/L dos analitos adicionados à água do mar purificada em (b); T _p = 900 °C.	82
Figura 16. Influência dos modificadores no sinal de 10 µg/L dos analitos (10 µL de Pd 0,01 %; 10 µL de NaCl 0,03 % e 20 µL de solução analítica).	83
Figura 17. Influência dos modificadores químicos (10µL) na eliminação da matriz em ETV-ICP-MS (água do mar purificada sem adição de analito). Na ausência da água do mar foram usados apenas 10 µL de solução de NH ₄ NO ₃ 1 %.....	85
Figura 18. Curvas de temperatura de pirólise de 1,0 µg/L de Mo e U em HNO ₃ 1 % (v/v) e na presença de NH ₄ F (0,125 g para Mo e 0,25 g para U). As vazões informadas são a do gás interno na vaporização somadas à vazão de 0,9 L/min do gás carreador.	91
Figura 19. Influência do NH ₄ F sobre o sinal de 0,01 ng de Mo e U em HNO ₃ 1 % (v/v), T _p e T _v : 1200 °C and 2600 °C, respectivamente.....	91
Figura 20. Curvas de temperatura de vaporização de Mo e U (T _p : 1200 °C), para 1,0 µg/L dos analitos em HNO ₃ 1 % (v/v) e na presença de de 0,125 mg de NH ₄ F.	93
Figura 21. Sinais transientes de Mo e U; para (c-e) não foi usado NH ₄ F e as informações entre parênteses em (a-f) referem-se à diluição da amostra com HNO ₃ 1 % (v/v).	95
Figura 22. Curvas de temperatura de pirólise (figura à esquerda) de 10 µL de amostra CASS-3 diluída 1 + 99, na presença de C ₆ H ₁₂ O ₆ (a); 0,80 ng de B na presença de C ₆ H ₁₂ O ₆ e ausência de água do mar (b) e 0,80 ng de B na ausência de C ₆ H ₁₂ O ₆ e água do mar (c). Figura à direita: curva de temperatura de vaporização de 0,8 ng de B na presença de manitol (temperatura de pirólise: 300 °C).	99

- Figura 23.** Intensidade do sinal do B na presença de $C_6H_{12}O_6$ (A) e água do mar sintética (diluída 20 vezes) + 0,24 mg de $C_6H_{12}O_6$ 3 % (B); $T_p = 200\text{ }^\circ\text{C}$ em (A) e $1200\text{ }^\circ\text{C}$ em (B); $T_v = 2000\text{ }^\circ\text{C}$100
- Figura 24.** Sinais transientes de B; as temperaturas informadas são as da pirólise, para solução analítica ou amostra diluída 1:100 [com HNO_3 1%, (v/v)] na presença de manitol; 0,1 L e 0,3 L identificam as vazões do gás interno (no tubo de grafite) durante a etapa de vaporização.101
- Figura 25.** Variação da razão isotópica do $^{11}B/^{10}B$ (0,8 ng) em 15 leituras consecutivas (na presença de $C_6H_{12}O_6$ e água do mar sintética).102
- Figura 26.** Influência da concentração de DDTP na pré-concentração: 0,01 $\mu\text{g/L}$ para Bi, Ag e Au; 0,05 $\mu\text{g/L}$ para Pb e Se; 0,1 $\mu\text{g/L}$ para Tl e Cd e 0,3 $\mu\text{g/L}$ para As e Cu, em HNO_3 3,0 % (v/v).106
- Figura 27.** Influência da concentração de HNO_3 na pré-concentração: 0,02 $\mu\text{g/L}$ para Bi; 0,01 $\mu\text{g/L}$ para Ag e Au; 0,1 $\mu\text{g/L}$ para Pb; 0,05 $\mu\text{g/L}$ para Se; 0,2 $\mu\text{g/L}$ para Tl e Cd e 0,4 $\mu\text{g/L}$ para As e Cu, com DDTP a 0,7 % (para Au e Ag esta foi 0,2 %).107
- Figura 28.** Eluição dos complexos M-DDTP em função do volume de metanol: 0,01 $\mu\text{g/L}$ para Bi, Ag e Au; 0,05 $\mu\text{g/L}$ para Pb e Se; 0,1 $\mu\text{g/L}$ para Tl e Cd e 0,3 $\mu\text{g/L}$ para As e Cu, em HNO_3 3,0 % (v/v).107
- Figura 29.** Capacidade de sorção da coluna, com DDTP a 0,7 %, HNO_3 a 3,0 % (v/v) e 25 μL de eluente.111
- Figura 30.** Curvas de temperatura de pirólise e vaporização: 0,01 $\mu\text{g/L}$ para Ag, Au e Bi; 0,05 $\mu\text{g/L}$ para Pb e Se; 0,1 $\mu\text{g/L}$ para Tl e Cd e 0,3 $\mu\text{g/L}$ para As e Cu, em HNO_3 3,0 % (v/v) e DDTP 0,7 % (para Ag e Au esta foi 0,2 %).112
- Figura 31.** Sinais transientes: à esquerda, água do mar (NASS-4) adicionada de 2,5 ng de Se e Pb; 5,0 ng de Tl e Cd; 7,5 ng de As e Cu e 0,5 ng de Bi; à direita, solução analítica (2,5 ng de Se e Pb; 5,0 ng de Tl e Cd; 7,5 ng de As e Cu e 0,5 ng de Bi).114
- Figura 32.** Curvas de temperatura de pirólise, na presença de 18 μg de Ir (a) e 1 μg de Pd (b); 25 mg de tecido de ostra + 50 μL de TMHA 25 %, diluído a 10 ml com água.127
- Figura 33.** Influência do Pd e Ir na intensidade do sinal dos analitos. Amostra: 25 mg de "Oyster Tissue" + 50 μL de TMHA 25 % + 0,04 μg de Sb e Bi, diluído a 10 ml com água.129
- Figura 34.** Curva de temperatura de vaporização ($T_p = 1000\text{ }^\circ\text{C}$); 25 mg de "Oyster Tissue" + 50 μL de TMHA 25 % + 0,04 μg de Sb e Bi, diluído a 10 ml com água.129

- Figura 35.** Influência da vazão do gás carreador nas intensidades dos sinais dos analitos no “Oyster Tissue”; 25 mg de amostra + 50 μL de TMHA 25% + 0,04 μg de Sb e Bi, diluído a 10 ml com água.....131
- Figura 36.** Sinais transientes dos analitos na amostra de “Dog Fish”. TMAH: suspensão da amostra com o reagente; DIGERIDO : amostra digerida com mistura $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$; “spike”: adição de material enriquecido (5 ng de ^{112}Cd , 300 ng de ^{198}Hg , 20 ng de ^{109}Ag e 0,050 ng de ^{203}Tl).136
- Figura 37.** Curvas de temperatura de pirólise e vaporização de Hg, para 20 μL de solução da amostra de “Dog Fish” digerida (500mg em 15 mL de solução final) e na presença de 18 μg de Ir.....139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Íons poliatômicos interferentes em ICP-MS.	25
Tabela 2. Condições de operação e parâmetros de aquisição de dados.	52
Tabela 3. Programa de temperatura e tempo do HGA-600 MS.	52
Tabela 4. Sequência de operação, tempo de duração das etapas e vazões das soluções do sistema FIA.	59
Tabela 5. Concentrações aparentes (em µg/L) dos isótopos na presença de P e Na.	67
Tabela 6. Concentrações aparentes (em µg/L) dos isótopos na presença de S.	67
Tabela 7. Concentrações aparentes (em µg/L) dos isótopos na presença de Cl.	67
Tabela 8. Concentrações aparentes dos isótopos (em µg/L) na presença de K.	68
Tabela 9. Concentrações aparentes dos isótopos (em µg/L) na presença de Ca.	68
Tabela 10. Parâmetros de medida dos isótopos na água do mar (S é a inclinação da curva analítica e R^2 o seu coeficiente de regressão linear).	88
Tabela 11. Análise da água do mar (as incertezas são o desvio padrão de 10 medidas).	88
Tabela 12. Parâmetros de medida dos isótopos na água do mar (S é a inclinação da curva analítica e R^2 o seu coeficiente de regressão linear).	103
Tabela 13. Análise de materiais certificados (resultados em µg/L, n = 10; para a determinação de B a amostra foi diluída 100 vezes, e 20 vezes para Mo e U).	103
Tabela 14. Razão Isotópica do $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ nos diferentes meios.	110
Tabela 15. Características analíticas obtidos com o sistema FI-ETV-ICP-MS.	115
Tabela 16. Parâmetros do sistema FI-ETV-ICP-MS.	115
Tabela 17. Resultados da análise dos materiais certificados, em µg/L (n = 6).	116
Tabela 18. Resultados da análise das amostras de água do mar do litoral do sul do Brasil (as incertezas são o desvio padrão de 10 medidas feitas em horários diferentes).	119

Tabela 19. Massa equivalente (ME), em pg, para diferentes alíquotas de TMAH (25 % m/v) diluídas a 10 mL com água.	125
Tabela 20. Limites de detecção para 50 µL de TMAH diluídos à 10 mL com água, na presença dos diferentes modificadores.	125
Tabela 21. Análise de “Orchard Leaves” - NIST 1571 (AA = adição de analito, E = calibração externa; para Sb, Cr, Ni e Co: 100 µL de TMAH e 25 mg de amostra; para Se, Te e Cd: 200 µL de TMAH e 100 mg de amostra.....	133
Tabela 22. Análise de “Whole Egg Powder” - NIST 8415 (AA = adição de analito; E = calibração externa; solução de TMAH: 100 µL; massa de amostra: 102 mg.	133
Tabela 23. Análise de “Bovine Muscle Powder” - NIST 8414 (AA = adição de analito; E = calibração externa; solução de TMAH: 100 µL; massa de amostra: 104 mg.....	134
Tabela 24. Análise de “Oyster Tissue” - NIST 1566a (AA = adição de analito; E = calibração externa; solução de TMAH: 50 µL; massa de amostra: 25 mg.	134
Tabela 25. Limites de detecção, em µg/g, na análise por ID.....	141
Tabela 26. Análise das suspensões das amostras com TMAH por ID-ETV-ICP-MS. Os resultados mostrados são a média de 3 leituras consecutivas de duas replicatas (n = 6).	141

LISTA DE ABREVIações E UNIDADES

AC - *Alternate Current*

TP - Dietilditiofosfato

DDTC - Dietilditiocarbamato

DPR - Desvio Padrão Relativo

DPRs - Desvios Padrão Relativo

CV-ICP-MS - *Cold Vapour-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

C₁₈ - Grupos octadecil imobilizados sobre sílica

cps - Contagens por Segundo

DC - *Direct Current*

ETV - *Electrothermal Vaporization*

ETV-ICP-MS - *Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

FE - Fator de Enriquecimento

FIA - *Flow Injection Analysis*

FI-ICP-MS - *Flow Injection-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

FI-ETV-ICP-MS - *Flow Injection-Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

GC-MS - *Gas Chromatography - Mass Spectrometry*

GFAAS - *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

HG - *Hydride Generation*

HG-ICP-MS - *Hydride Generation -Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

HPLC-ICP-MS - *High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma*

ICP - *Inductively Coupled Plasma*

ICP-MS - *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP-AES - *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*

ID - *Isotope Dilution*

ID-ICP-MS - *Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ID-ETV-ICP-MS - *Isotope Dilution-Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

K - graus Kelvin

LA-ICP-MS - *Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

LD - *Limit of Detection*; LDs - *Limits of Detection*

M⁺⁺ - íon Divalente

m/z - razão massa/carga

M⁺ - íon Monovalente

m/v - massa/volume

μA - micro ampere

MHz - megaHertz

PN - *Pneumatic Nebulization*

PN-ICP-MS - *Pneumatic Nebulization-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

NIST - *National Institute of Standards and Technology*

NBS - *National Bureau of Standards and Technology*

NRCC - *National Research Council of Canada*

PI - Potencial de Ionização

PIs - Potenciais de Ionização

PVC - Cloreto de polivinila

PTFE - Poli-(tetrafluoretileno), Teflon[®]

RF - Radiofrequência

R - Coeficiente de Correlação Linear

RSD - *Relative Standard Deviation*

S - *Slope* (inclinação da curva analítica)

s - desvio padrão

STPF - *Stabilized Temperature Platform Furnace*

STD - Sólidos Totais Dissolvidos

torr - Toricelli

TMAH - *Tetramethyl Ammonium Hydroxide*

T_P - Temperatura de pirólise

T_V - Temperatura de vaporização

v/v - volume/volume

CH₃OH - metanol

C₂H₅OH - etanol

$C_6H_{12}O_6$ - manitol

$C_2Cl_2F_2$ - freon

CHF_3 - fluorofórmio

u - unidade de massa atômica

RESUMO

Foram investigadas as potenciais interferências ocasionadas pelos elementos Na, Cl, P, S, K, Ca e Mg, quando a solução da amostra é introduzida no plasma através da nebulização pneumática (PN) e vaporização eletrotérmica (ETV), em espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Após conhecida a extensão destas interferências e a minimização das mesmas através da ETV, foi desenvolvido um método de análise da água do mar, utilizando a ETV para a introdução da amostra no plasma, diretamente ou com separação da matriz. Na análise direta foram determinados V, Mn, Cr, Co, Cu, Fe, Ti, Ni, As, Se, Mo, B e U, enquanto que na análise com separação da matriz foram determinados As, Se (IV), Au, Ag, Cd, Pb, Tl, Bi e Cu.

Para a determinação de V, Mn, Cr, Co, Cu, Fe, Ti e Ni foram usados HNO_3 e NH_4NO_3 como modificadores químicos, e água do mar purificada para o ajuste de matriz, possibilitando a calibração externa. As concentrações de As e Se foram determinadas através da calibração por adição de analito, sendo utilizados $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e HNO_3 como modificadores químicos. A exatidão do método foi testada através da análise de águas do mar certificadas, para a maioria dos elementos. Os limites de detecção (LD) do Cr e Fe são relativamente mais altos do que os dos demais elementos (maiores do que $1,0 \mu\text{g/L}$), principalmente por causa das interferências espectrais causadas por íons poliatômicos de C (sobre o Cr), Ar e N (sobre o Fe). Os LDs do V, Mn, Ni, As e Co são menores do que $0,08 \mu\text{g/L}$, enquanto que os do Ti, Se e Cu estão entre $0,29$ e $0,54 \mu\text{g/L}$. Os LDs destes três elementos são também mais altos devido a interferências espectrais: Ca sobre o Ti, Kr e Ar sobre o Se e Na sobre o Cu. Não foi possível fazer a determinação do Cr, Fe e Se nas amostras de água de mar certificadas, pois as concentrações destes estão abaixo dos LDs.

Para a determinação de Mo e U foi feito ajuste de matriz com solução de NaCl e foi usado NH_4F como modificador químico, enquanto que para B foi usado $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (manitol) como modificador químico e o ajuste de matriz feito com água do mar sintética. As concentrações de Mo medidas nas amostras de referência são concordantes com as certificadas. As concentrações de B medidas através do método desenvolvido foram comparadas com outros métodos de análise (adição de analito e nebulização convencional, diluindo-se a amostra 100 vezes), cujos

resultados obtidos foram concordantes. Entretanto, o NH_4F foi pouco efetivo para minimizar a formação de carbeto de U na presença de água de mar, o que proporcionou elevados desvios padrão relativos (DPR próximo de 40 % para 10 leituras consecutivas). Os LDs do Mo, U e B obtidos através dos métodos desenvolvidos foram 0,15; 0,6 e 0,68 $\mu\text{g/L}$, respectivamente.

Na análise da água do mar com separação da matriz (para a determinação de Ag, Au, Bi, Cd, Pb, Se(IV), Cu, Tl e As) foi empregado um sistema em fluxo acoplado diretamente ao amostrador automático do vaporizador eletrotérmico. Todo o procedimento é *on line*, sendo a separação da matriz e a pré-concentração do analito feitos através do processo de sorção de complexos metálicos, formados com o dietilditiofosfato de amônio (DDTP), em sílica- C_{18} . Os complexos foram eluídos com CH_3OH (cerca de 30 μL), de uma minicoluna preenchida com o material sorvente e fixada ao braço do pipetador do amostrador automático. Neste caso não foi necessário adicionar um modificador químico, tendo-se em vista a separação da matriz, a baixa temperatura de pirólise necessária e o próprio ligante atuando como modificador químico e carreador do analito. A exatidão do método foi testada através da análise de águas do mar certificadas, sendo as concentrações de Cd, Se (IV), Cu e Pb medidas concordantes com os valores certificados. A concentração do Bi nas amostras de água do mar certificadas estão abaixo do LD do método desenvolvido. Para o Bi, Au e a Ag a exatidão do método foi verificada através de teste de recuperação, ou por comparação com outro método de análise (FIA-ICP-MS), sendo obtida boa recuperação e valores concordantes entre os métodos. A velocidade analítica do método é de 22 amostras/h, com um consumo de 2,3 mL de amostra. Os LDs obtidos foram de 0,00006 a 0,008 $\mu\text{g/L}$, com fatores de enriquecimento entre 52 e 356. Com este método, entretanto, não foi possível determinar as concentrações de Tl e As na água do mar, por causa da interferência da matriz na complexação.

Também foi desenvolvido um método para a análise de amostras biológicas, após dissolução ou formação de suspensão com hidróxido de tetrametil amônio (TMAH). Diversos elementos foram determinados (Cd, Pb, Mn, V, Co, Cu, Cr, Ni, Te, Se, As, Sn, Sb, Ag, e Bi), empregando calibração externa ou adição de analito. Foram utilizados os modificadores químicos $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (para Se, As, Ag, e Te) ou IrCl_3 (para Pb, Sn, Sb e Bi), este purificado *in situ*, dependendo do analito e

da matriz da amostra. Uma solução ou suspensão é simplesmente formada pela mistura de 20 a 100 mg de amostra com 10 a 200 μL de solução de TMAH 25 % m/v. Os tecidos animais são completamente dissolvidos, enquanto que para amostras de tecidos vegetais e ovo em pó foram obtidas suspensões. As concentrações medidas foram concordantes com as certificadas para quatro materiais de referência (“Oyster Tissue”, “Bovine Muscle Powder”, “Whole Egg Powder” e “Orchard Leaves”). Entretanto, as concentrações de Cr e Cd na amostra de “Bovine Muscle Powder” não puderam ser determinadas, devido a interferências espectrais e efeitos de matriz. Os LDs dos analitos variaram de amostra para amostra, dependendo da massa que foi utilizada na análise e diluição da solução ou suspensão final.

O TMAH também foi usado para dissolver amostras de tecido animal (“Bovine Liver” e “Dog Fish”) para a determinação de Hg, Tl, Ag, Cd e Pb por diluição isotópica (ID). Os modificadores químicos utilizados foram IrCl_3 (purificado *in situ*) para a determinação de Pb e Hg e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ para a determinação de Cd e Tl. Cerca de 100 a 1000 mg de amostra foram misturados com 200 a 900 μL de solução de TMAH 25 %. Os resultados obtidos foram concordantes com os certificados, sendo os LDs de Ag, Cd, Hg, Tl e Pb, 0,0096; 0,030; 0,041; 0,00025 e 0,0092 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. A determinação de Hg na amostra de “Bovine Liver” não foi possível, por esta ser mais baixa do que o LD.

ABSTRACT

The potential interferences produced by Na, Cl, P, S, Ca and Mg, when the sample solution is introduced in the plasma of a low resolution inductively coupled plasma mass spectrometer, either by pneumatic nebulization (PN) or by electrothermal vaporization (ETV) were investigated. After knowing the extension of these interferences and their minimization by ETV, a method for sea water analysis was proposed, using ETV for the sample introduction, either directly or after matrix separation. Vanadium, Mn, Cr, Co, Cu, Fe, Ti, Ni, As, Se, Mo, B and U were determined directly, while As, Se(IV), Au, Ag, Cd, Pb, Tl, Bi and Cu were determined after matrix separation.

For the determination of V, Mn, Cr, Co, Cu, Fe, Ti and Ni, external calibration was possible by using HNO_3 or NH_4NO_3 as chemical modifiers and purified sea water for matrix matching. The concentrations of As and Se were determined by analyte addition calibration, using $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ and HNO_3 as chemical modifiers. The accuracy of the method for most of the analytes was checked by the analysis of certified sea waters. The limits of detection (LD's) for Cr and Fe are relatively higher (above $1.0 \mu\text{g/L}$) than those for the other analytes, mainly because of spectral interferences produced by polyatomics from C (on Cr), Ar and N (on Fe). The LD's for V, Mn, Ni, As and Co are lower than $0.08 \mu\text{g/L}$, while those of Ti, Se and Cu are in the range from 0.29 to $0.54 \mu\text{g/L}$. The LDs of these three elements are higher also due to spectral interferences: Ca on Ti, Ar and Kr on Se and Na on Cu. The direct determinations of Cr, Fe and Se in the certified sea water samples were not possible, since their concentrations are below the LD's.

For the determination of Mo and U, matrix matching with a NaCl solution and NH_4NO_3 , as chemical modifier, were used, while for B, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (mannitol), as chemical modifier and matrix matching with synthetic sea water, were employed. The measured concentrations of Mo were in agreement with the certified values. The obtained concentrations of B were compared with those measured by using other analytical methods (analyte addition and conventional nebulization, after diluting 100 times the samples), and values were in agreement. However, NH_4F was not very effective to minimize the U carbide formation in the presence of sea water, leading to high relative standard deviations (RSD close to 40 % for 10

consecutive measurements). The LD's for Mo, U and B by the proposed methods were 0.15, 0.6 and 0.68 $\mu\text{g/L}$, respectively.

In the sea water analysis, after matrix separation, for the determination of Ag, Au, Bi, Cd, Pb, Se(IV), Cu, Tl and As, a flow injection system directly coupled to the autosampler arm of the electrothermal vaporizer, was developed. All procedure was on line, being the matrix separation and analyte preconcentration obtained by sorption of the complexes formed with ammonium diethyldithiophosphate on C_{18} bonded to silica. The complexes were eluted with methanol (about 30 μL). A minicolumn, filled with the sorbent was fixed at the autosampler arm. In this case, the addition of a chemical modifiers was not necessary, since, after the matrix separation, low pyrolysis temperatures could be used and the ligand acted as chemical modifier and carrier. The obtained concentrations of Cd, Se(IV), Cu and Pb in the reference sea water samples were in agreement with the certified values. The concentrations of Bi in the certified sea water samples are below the detection limit. For Bi, Au and Ag, the accuracy was checked by the recovery test or by comparison with the concentrations obtained by other analytical method (PN-ICP-MS, after on line separation), being the recovery close to 100 % and the obtained values by the different methods in agreement. The sample throughput was 22 samples/h with a 2.3 mL sample consumption. The LD's were in the range of 0.00006 to 0.008 $\mu\text{g/L}$, with enrichment values from 52 to 356. However, with this method, the determinations of Tl and As in sea water were not possible due to matrix interference in the complexation step on procedure.

A method for the analysis of biological samples, after dissolution or slurry formation with tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH), was also proposed. Several elements were determined (Cd, Pb, Mn, V, Co, Cu, Cr, Ni, Te, Se, As, Sb, Ag and Bi), using external or analyte addition calibrations. As chemical modifiers, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ for Se, As, Ag and Te, or *in situ* purified IrCl_3 for Pb, Sn, Sb and Bi were used. The solution or slurry is simply formed by mixing 20 to 100 mg of the sample with 10 to 200 μL of a 25 % TMAH solution. The animal tissues are completely dissolved, while for the plants and whole egg samples, slurries were obtained. The measured concentrations agree reasonable well with the certified values for four certified reference materials: Oyster Tissue, Bovine Muscle Powder, Whole Egg Powder and Orchard Leaves. However, Cr and Cd could not be determined in the

Bovine Muscle Powder due to spectral and matrix interferences. The LD's varied from sample to sample, depending on the mass used and on the final dilution.

Certified animal tissues samples (Bovine Liver and Dog Fish) were also dissolved with TMAH for the determination of Hg, Tl, Ag, Cd and Pb by isotopic dilution calibration. As chemical modifiers, *in situ* purified IrCl_3 , for the determination of Pb and Hg and $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ for Cd and Tl were used. About 100 to 1000 mg of the sample were mixed with 200 to 900 μL of the 25 % TMAH solution. The obtained results are in agreement with the certified values, being the LDs for Ag, Cd, Hg, Tl and Pb, 0.0096, 0.030, 0.041, 0.00025 and 0.0092 $\mu\text{g/g}$, respectively. The concentration of Hg in the Bovine Liver sample was below its detection limit.

1. INTRODUÇÃO

O interesse sobre ciclos biogeoquímicos, poluição e contaminação do meio ambiente, aditivos incidentais em alimentos e medicamentos, entre outros, tornou necessário o desenvolvimento de técnicas sensíveis, versáteis e exatas para a determinação de metais e semi-metais nos mais variados tipos de amostras. As técnicas multielementares, tais como a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), satisfaziam estas necessidades. Entretanto, em ICP-AES mesmo as linhas mais fracas de um dado elemento podem interferir seriamente na medida do analito, dependendo da matriz da amostra. Esta limitação estimulou a pesquisa e o desenvolvimento de técnicas alternativas de análise multielementar do tipo ICP-AES, mas de maior sensibilidade e que pudessem ser empregadas para vários tipos de amostra de diversas áreas: exploração mineral, meio ambiente, alimentos, análises clínicas, produtos industriais, etc. Uma técnica espectrométrica alternativa e adequada para a análise multielementar foi então desenvolvida, a partir do acoplamento do ICP à espectrometria de massa, combinando espectro simples, adequada resolução e baixo limite de detecção (LD), o qual é bastante desejado para a determinação de elementos traço em matrizes complexas. A espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) emergiu como uma técnica analítica para análises multielementares de rotina (para a determinação de elementos presentes na amostra em baixas concentrações), possuindo alta sensibilidade, ampla faixa de concentração para a curva analítica e espectro de fundo simples para a maioria das amostras.¹

Com o desenvolvimento da técnica de ICP-MS, cujos instrumentos passaram a ser comercializados a partir de 1983, a espectrometria de massa, comumente usada em análise orgânica, tornou-se então uma importante ferramenta para a análise elementar inorgânica. Nos últimos 15 anos, a técnica de ICP-MS consolidou-se, com a publicação de muitos artigos (milhares), sendo hoje amplamente utilizada para determinação de elementos traço em amostras diversas.¹

A técnica de ICP-MS combina a alta energia de radiofrequência com o quadrupolo (ou outro separador de íons) do espectrômetro de massa, obtendo-se

assim um analisador isotópico e elementar num mesmo instrumento, onde mais de 90% dos elementos podem ser determinados com limites de detecção na ordem de 0,0001 a 0,1 $\mu\text{g/L}$, para amostras aquosas. A técnica de ICP-MS é valiosa e versátil, porque além de ser multielementar e altamente sensível, possibilita a medição de isótopos e o interfaceamento com outras técnicas, como, por exemplo: vaporização eletrotérmica (ETV), cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), geração de hidretos (HG), geração de vapor (CV), ablação com raios *laser* (LA) e análise por injeção em fluxo (FIA), esta associada a métodos de pré-concentração e especiação (p.ex., colunas adsorventes ou de troca iônica).^{1,2}

Entretanto, de maneira similar a outras técnicas analíticas, ICP-MS não é completamente livre de interferências, sendo que desde o seu surgimento e até o presente momento, muitos estudos foram feitos para a eliminação destas interferências. Isto tem sido feito através do acoplamento do ICP-MS com outras técnicas analíticas, como as de separação da matriz e pré-concentração do analito, além de melhorias dos instrumentos de ICP-MS. Sendo assim, o objetivo principal deste trabalho foi o estudo da minimização de interferências (espectrais e não-espectrais) observadas em ICP-MS, utilizando a ETV para introduzir a amostra no plasma, empregando-se um espectrômetro de ICP-MS de baixa resolução, sendo a aplicabilidade disto verificada através de análise da água do mar. O segundo objetivo foi explorar as vantagens do uso da ETV-ICP-MS, quanto à análise de amostras sólidas sob a forma de suspensão e uso de eluentes orgânicos na separação da matriz e pré-concentração do analito em ICP-MS.

1.1. Instrumentação

O ICP é formado a partir de uma descarga (sem eletrodo) num gás, que normalmente é o Ar, mantido à pressão atmosférica. Como o Ar é um mau condutor de eletricidade, o plasma deve ser iniciado através de uma fonte externa de elétrons, adequada para ionizar este gás. De maneira geral, para iniciar o processo de formação do plasma de Ar em ICP-MS, uma bobina de Tesla gera os primeiros elétrons, através de uma descarga direta no fluxo de gás (o gás do plasma é bombardeado por elétrons que são arrancados dos átomos do próprio gás). Posteriormente, os elétrons recebem energia de um campo magnético

induzido numa espiral de cobre (bobina de indução), por onde circula uma corrente elétrica cuja frequência é 27 a 40 MHz.^{1,3}

A corrente de radiofrequência que flui através da bobina de indução origina um campo magnético oscilante, cujas linhas de força estão orientadas dentro do tubo de quartzo (Fig. 1) e seguem percursos elípticos fechados, fora da bobina. Os campos magnéticos axiais induzidos, por sua vez, fazem os elétrons e íons fluírem em percursos anulares fechados dentro do espaço do tubo. Quando é empregado um gerador de alta frequência, o campo magnético é oscilante e a partícula efetua deslocamentos em mais de um sentido. A mudança de orientação do movimento das partículas e elétrons é dependente da frequência empregada. Por exemplo, para uma frequência de 27 MHz, a partícula mudará a sua direção $27 \cdot 10^6$ vezes/s. Os elétrons acelerados e íons produzidos colidem com mais átomos do gás, ocorrendo aquecimento por transferência de energia, gerando o plasma, o qual é mantido a uma temperatura de 7000 a 9000 K. O equilíbrio ocorre quando a energia liberada pelo plasma é igual à energia cedida pela fonte de radiofrequência.^{1,3}

Pode-se atribuir o termo plasma para um gás parcialmente ionizado (no plasma de Ar, apenas cerca de 1 % do gás é ionizado) que apresenta o número de elétrons e de íons aproximadamente iguais. À temperatura ambiente, a maioria dos gases não são ionizados, entretanto, a altas temperaturas, as colisões intermoleculares podem gerar energia suficiente para romper a estrutura eletrônica inerte de átomos neutros ou moléculas, ocorrendo a liberação de elétrons de esferas mais externas, formando-se assim elétrons livres e íons. De maneira geral, um gás ionizado distingue-se de um não-ionizado, à temperatura ambiente, pela sua capacidade de conduzir corrente elétrica. Além disso, diferentemente de um gás não ionizado, um plasma é capaz de acoplar-se fortemente a campos elétricos e magnéticos, produzidos a partir de condutores sólidos. As propriedades de um plasma dependem fundamentalmente da ionização das espécies que o constituem. Assim, por exemplo, as propriedades de um plasma de Ar são diferentes daquelas de um plasma de He.⁴ Desta forma, por causa da alta energia de ionização do He (27 eV), no seu plasma são ionizados elementos (halogênios) com alto potencial de ionização (PI), mais eficientemente do que no plasma de Ar.

Nos sistemas usados para ICP-MS, a corrente produzida pelo gerador oscila em função do tempo (de 27 a 40 MHz) e tem por finalidade produzir um campo magnético situado ao longo do eixo da tocha, a qual é constituída por um conjunto de tubos de quartzo concêntricos, sendo que o plasma é gerado na abertura final destes tubos.¹ A tocha comumente empregada em ICP-MS segue o modelo "Scott Fassel", sendo a de Greenfield menos empregada. Entretanto, seja qual for o tipo de tocha, o seu desenvolvimento é devido, principalmente, aos estudos de Reed e Greenfield.³

A amostra é introduzida no plasma através do eixo central da tocha (Fig. 1), por uma vazão de gás de aproximadamente 1,0 L/min. O gás introduzido desta forma é chamado de injetor, nebulizador ou carregador. Outras duas vazões de gás passam pela tocha: vazão externa (10 a 15 L/min), também chamada de vazão refrigerante, cuja função é proteger as paredes do tubo, além de ser a principal responsável pela sustentação do plasma, e auxiliar (0,1 a 1,5 L/min, dependendo da geometria da tocha), cuja função é manter o plasma na ponta da tocha, prevenindo sua fusão.

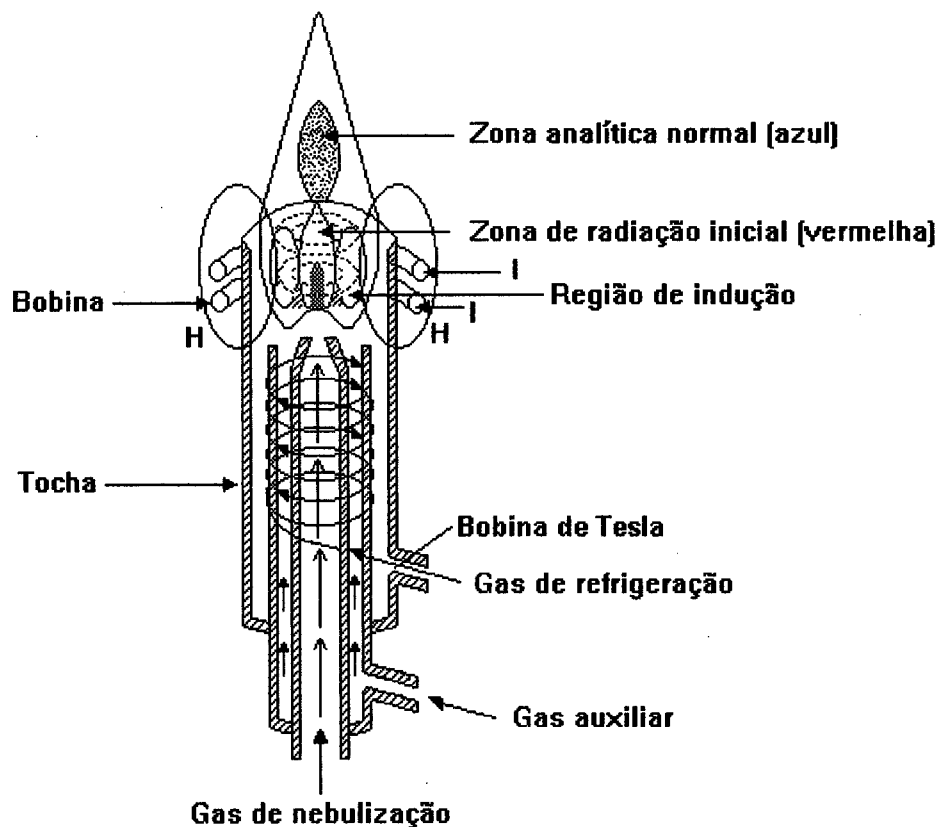


Figura 1. Corte longitudinal de uma tocha de ICP; H: campo magnético induzido; I: bobina de indução. *Adaptada de Jarvis et al.¹*

Aerossol, obtido a partir da solução aquosa da amostra, é ainda a principal forma de introdução do analito no ICP-MS, cujos processos que ocorrem com a solução da amostra são os mostrados na Fig. 2.

O aerossol é produzido por nebulização pneumática (PN) ou ultra-sônica e é transportado para o plasma pelo próprio gás nebulizador (este produz o aerossol na nebulização pneumática).

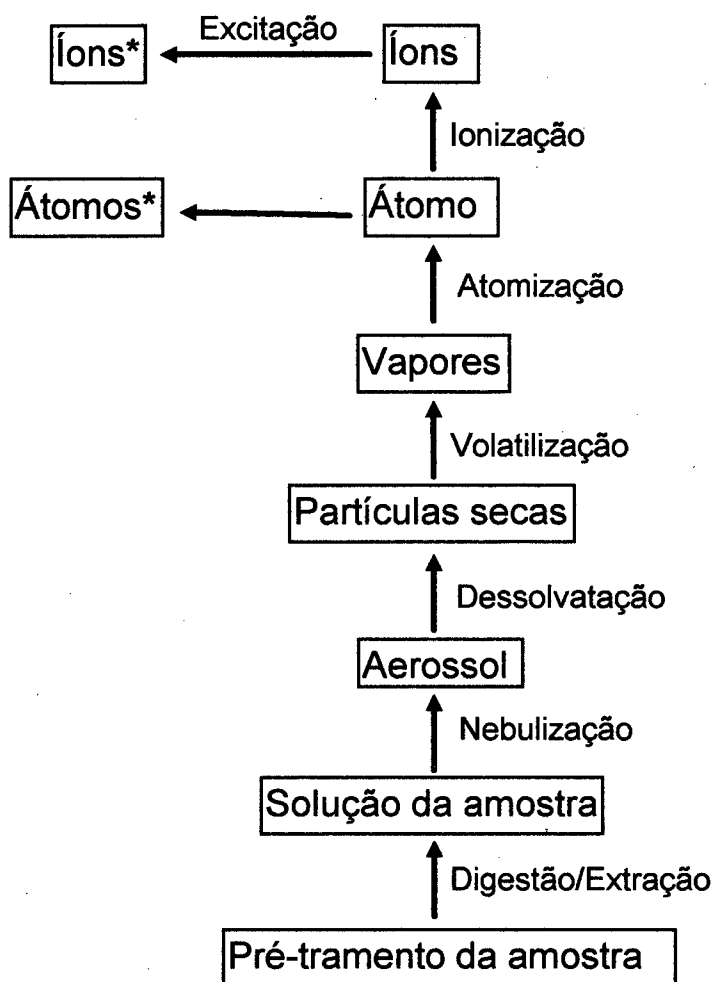


Figura 2. Representação esquemática dos processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma. *Adaptada de Caruso e Carey*².

Um espectrômetro de ICP-MS é constituído, basicamente, por três partes (Fig 3):

1. Plasma de Ar, operando a temperaturas entre 6000 a 9000 K;
2. Interface entre o plasma e o espectrômetro de massa;
3. Analisador de massa.

A interface consiste basicamente de dois cones. O primeiro, chamado de cone de amostragem ("sampler"), possui um orifício central com diâmetro em torno de 1 mm. A ponta deste cone fica imersa na zona analítica do plasma, cuja finalidade é amostrar uma quantidade representativa de íons do plasma. No esquema da tocha da Fig. 1, a região analítica é assim denominada pela coloração azul que é produzida devido à emissão dos íons Y^+ , quando uma solução de um

sal de Y é introduzida no plasma em ICP-AES. Já a coloração vermelha é devida à emissão dos íons YO^+ . Assim, fica evidente que o plasma deve ser amostrado na zona azul, pois é ali que se situa a população de íons monovalentes (M^+), o que é desejado em ICP-MS.

O segundo cone, chamado de "skimmer", é mais pontiagudo do que o cone de amostragem e possui o orifício central com diâmetro um pouco menor (< 1 mm). Ambos os cones são geralmente feitos de Ni ou Pt, e para protegê-los da elevada temperatura do plasma, o bloco que serve de suporte para os mesmos é refrigerado com água.

Como o plasma funciona à pressão atmosférica (aproximadamente 760 torr), os íons são extraídos através da redução de pressão, efetuada por bombas de vácuo mecânicas e turbomoleculares. Portanto, há uma redução sucessiva de pressão: de 760 torr (no plasma) para cerca de 1 torr (região após o cone de amostragem) e para cerca de 10^{-4} torr (após o "skimmer"). O vácuo também é necessário para evitar colisões entre os íons extraídos e outras partículas, o que levaria à neutralização do íon do analito.

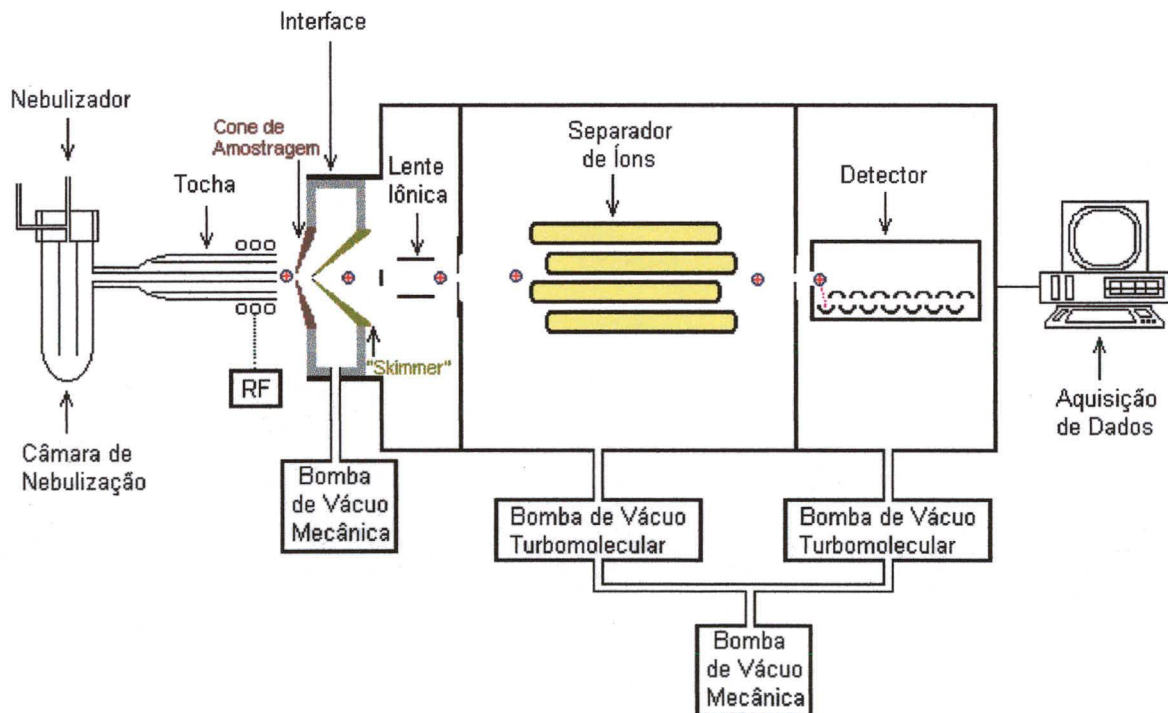


Figura 3. Esquema de um espectrômetro de ICP-MS.

O plasma, embora seja eletricamente neutro, isto é, contém o mesmo número de íons positivos (M^+) e elétrons (o número de íons M^{++} e M^- é desprezível), pode apresentar uma diferença de potencial, a qual é gerada pelas diferentes impedâncias em duas distintas regiões: entre o cone de amostragem e o plasma e entre a bobina de indução e o plasma.^{1,8}

A dinâmica do processo de extração dos íons do plasma tem um importante papel no desempenho analítico de um ICP-MS. Quando o plasma incide sobre o cone de amostragem, ele é desviado e sua temperatura diminui nas proximidades do cone de amostragem, formando uma "camada limite" de plasma. Nesta região, diversas reações químicas podem ocorrer, principalmente a formação de íons óxidos. Para minimizar a formação destes íons e sua amostragem, o orifício do cone de amostragem deve ser suficientemente grande para que o gás nebulizador flua através dele e perfure a camada limite. Além disso, o orifício do diâmetro do "skimmer" deve ser menor do que o do cone de amostragem, e ser posicionado em relação ao cone de amostragem de modo a dificultar a reamostragem destes íons. Também, em ICP-MS, a extremidade do plasma está em contato com o cone de amostragem, o qual é aterrado, enquanto que a outra extremidade do plasma possui um potencial que oscila na mesma frequência da corrente RF na bobina de indução (através do acoplamento capacitivo entre o plasma e a bobina). Quando a bobina de indução está num potencial positivo (meio ciclo positivo do potencial de radiofrequência), o potencial do plasma é positivo e vice-versa. Quando o potencial do plasma é positivo, íons são atraídos na direção do cone de amostragem. E, quando o potencial torna-se negativo, elétrons são atraídos, os quais movem-se mais rapidamente do que os íons positivos, sendo descarregados no cone de amostragem, diminuindo o potencial negativo do plasma. Ou seja, o resultado líquido deste processo é o aparecimento de um potencial DC positivo, com relação ao "terra". Este potencial, se suficientemente elevado, pode ocasionar efeitos adversos: diminuição da resolução de massa, devido a um aumento da energia cinética dos íons e ampla faixa de distribuição da energia cinética dos íons de mesma razão m/z ; favorecer a formação de íons M^{++} e íons poliatômicos de Ar, devido à ocorrência de descarga elétrica entre o plasma e o cone de amostragem (chamada de descarga secundária).^{1,7} Outro efeito seria a destruição rápida dos cones (principalmente o cone de amostragem), devido ao "sputtering".

As maneiras práticas adotadas para minimizar a descarga secundária foram: ^{1,5-8}

- a) aterramento do cone de amostragem;
- b) emprego de uma bobina assimétrica com espiral de duas voltas, com aterramento no seu ponto intermediário, e
- c) aplicação de potenciais de mesmo valor e sinais opostos, em cada extremidade da bobina.

O potencial do plasma e seus efeitos podem ser reduzidos também pela diminuição da vazão do gás nebulizador, dessolvatação do aerossol da amostra e otimização do ponto de amostragem no plasma. Estas medidas enfraquecem a descarga, mas não a eliminam totalmente^{7,8}, porque a energia cinética do íon e certas propriedades, tais como a razão M^{++}/M^+ variam de acordo com as condições de operação, de uma maneira que não é consistente com as mudanças esperadas no plasma. As razões fundamentais, devido às quais o potencial do plasma é sensível à posição do cone de amostragem e condições de operação não são ainda bem claras. Quando o plasma é amostrado pelo cone de amostragem ele sofre uma brusca queda de pressão (de 760 torr para 1 torr), isto é, ele passa da tocha que fica à pressão atmosférica para a região situada atrás do cone de amostragem, onde existe baixa pressão. Isto leva à expansão do plasma a uma velocidade super-sônica, tendo-se em vista a brusca queda de pressão. Durante esta expansão, reações químicas indesejáveis podem ocorrer, sendo que somente 1% do plasma expandido é novamente reamostrado pelo "skimmer". Para evitar perdas dos íons devido a colisões e espalhamento, o "skimmer" deve ser posicionado com sua ponta aberta no interior do disco de Mach.^{1,8}

Após passarem pelo "skimmer", os íons são extraídos para o quadrupolo (ou outro filtro de massa) através de bombas de vácuo turbomoleculares, sendo o vácuo reforçado por mais uma bomba mecânica. Na câmara de vácuo, os íons (M^+ , M^{++} , ou poliatômicos) são focalizados para o quadrupolo, por uma lente iônica (cilindro metálico oco submetido a uma diferença de potencial crescente) ou conjunto de lentes iônicas. No quadrupolo os íons são separados de acordo com suas respectivas razões massa/carga (m/z). A lente iônica é necessária porque o feixe de íons, após sua passagem pelo "skimmer", expande-se e, portanto, os íons

devem ser realinhados ou focalizados em direção à entrada do quadrupolo. Estes íons, na saída da região do quadrupolo, incidem num detector gerando um sinal elétrico que é registrado. A passagem dos íons desde a lente iônica até o detector é também feita por redução de pressão (a pressão final é, aproximadamente, 10^{-6} torr), obtida através de bombas turbomoleculares. É também necessário a colocação de um anteparo para fótons (parada de fótons) para evitar que os mesmos incidam sobre o detector gerando um sinal espúrio. O anteparo para fótons consiste de um pequeno disco metálico (aproximadamente 3 mm de diâmetro) colocado após o "skimmer". O anteparo para fótons espalha também íons, sendo grande parte deles perdida por causa disto (50 a 80 %), causando redução da sensibilidade. Os íons desfocalizados do caminho são sugados pelo vácuo, juntamente com outras partículas (íons M^+ e partículas neutras).

O filtro de massa mais utilizado ainda é um quadrupolo do tipo empregado em GC-MS. O quadrupolo é constituído por quatro barras cilíndricas ou hiperbólicas (eletrodos) de Au, ou de cerâmica recoberta com Au, dispostas geometricamente como se estivessem nos vértices de um quadrado. Durante seu funcionamento, duas barras opostas às outras duas e conectadas entre si (Fig. 4, canto superior direito) são submetidas a um potencial de corrente contínua (DC) positivo e as outras duas a um potencial de corrente contínua (DC) negativo, enquanto que um potencial de corrente alternada (AC) é aplicado a todas elas. O potencial AC que é aplicado às barras negativas tem uma frequência menor que aquele aplicado às barras positivas.^{1,4}

A separação dos íons no quadrupolo ocorre em função das suas diferentes razões m/z , os quais são submetidos a diferentes potenciais DC de amplitude U e AC de amplitude V , aplicadas ao quadrupolo. A corrente AC tem frequência RF e é defasada em 180° , em relação a cada par de barras do quadrupolo.

Para melhor entendimento do princípio de separação dos íons, considera-se o plano das barras positivas ($y-z$) separado do plano das barras negativas ($x-z$), conforme esquema mostrado na Fig. 4. O íon deve ser focalizado em direção ao eixo z para que possa chegar até o detector. No plano das barras positivas ($y-z$) é aplicado um potencial de alta frequência, o qual exerce grande influência sobre o íon leve e pouca influência sobre o íon pesado. Desta forma, são separados os íons de massa maior, ou seja, os íons leves são perdidos por descarregamento no

choque com as barras e os pesados permanecem no eixo, chegando até o detector. Por outro lado, no plano das barras negativas (x-z) a frequência do potencial aplicado é baixa, e quando o ciclo da corrente é positivo os íons são desfocalizados do caminho, entretanto o íon leve consegue retornar para o centro devido à nova inversão do ciclo da corrente. O mesmo não ocorre com o íon de massa maior, devido a maior inércia deste. Assim sendo, no plano das barras negativas são filtrados os íons leves, enquanto os pesados descarregam-se nas barras. Pela combinação dos dois efeitos, os diferentes íons vão sendo separados sequencialmente ao longo do tempo (o intervalo de tempo é em ns), por causa das diferentes voltagens aplicadas, sendo que os valores de DC e RF variam, mas a razão DC/RF é mantida constante.

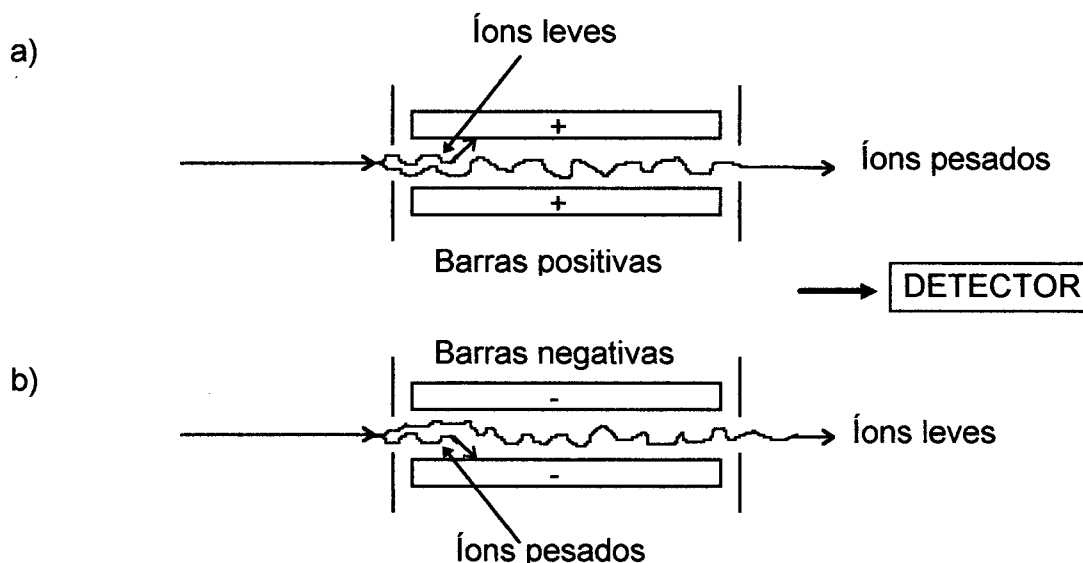
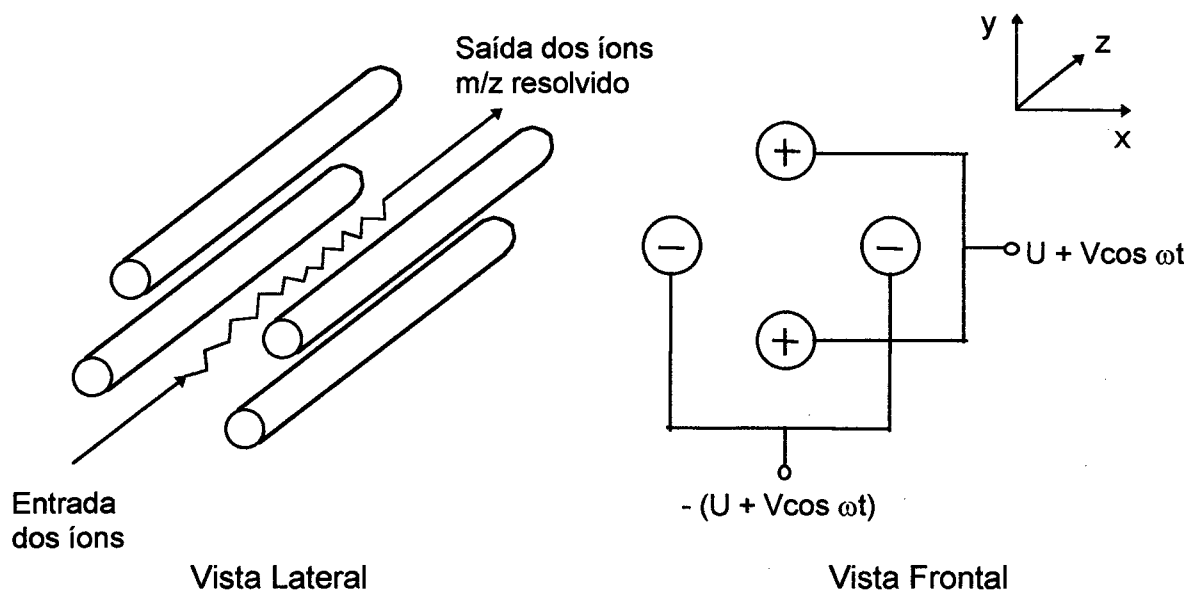


Figura 4. Esquema de um quadrupolo (superior) e do processo de separação dos íons (inferior); a) no plano das barras positivas (y-z) e b) no plano das barras negativas (x-z). Adaptada de Jarvis et al.¹ e Miller e Denton.⁹

A partir da derivação da equação de Mathieu $[d^2/d\xi^2 + (a-2q\cos^2\xi)u = 0]$,^{9,10} pode ser esquematizado um diagrama de estabilidade (Fig. 5), plotando-se a em função de q , onde

$$DC = a = 4 U/(m/z)r_o^2\omega^2; \quad RF = q = 2V/(m/z) r_o^2\omega^2, \text{ sendo}$$

r_o = raio da distância entre as barras;

U = voltagem DC;

V = voltagem RF; e

ω = velocidade angular ($2\pi f$, onde f é a frequência da AC, ou RF)

O diagrama de estabilidade da Fig. 5 representa os valores de $a = f$ (DC) e $q = f$ (RF) em que os íons são transmitidos através do quadrupolo (ou seja, possuem trajetórias ditas estáveis) e valores em que os íons chocam-se com as barras (possuem trajetórias instáveis). Variando-se U em função de V , obtém-se uma linha de varredura ao longo do diagrama de estabilidade, sendo que somente aqueles íons situados na região acima da linha de varredura e dentro do diagrama de estabilidade atingirão o detector. A inclinação da linha de varredura determina a resolução do quadrupolo (ou separação de dois íons vizinhos) para cada razão m/z . Com o aumento da inclinação da linha de varredura, a resolução ($m_1/\Delta m$, sendo $\Delta m = m_2 - m_1$) é maior, pois os picos vão ficando cada vez mais estreitos. Entretanto, ocorre redução de sensibilidade, pois uma menor quantidade de íons de mesmo m/z são transmitidos.

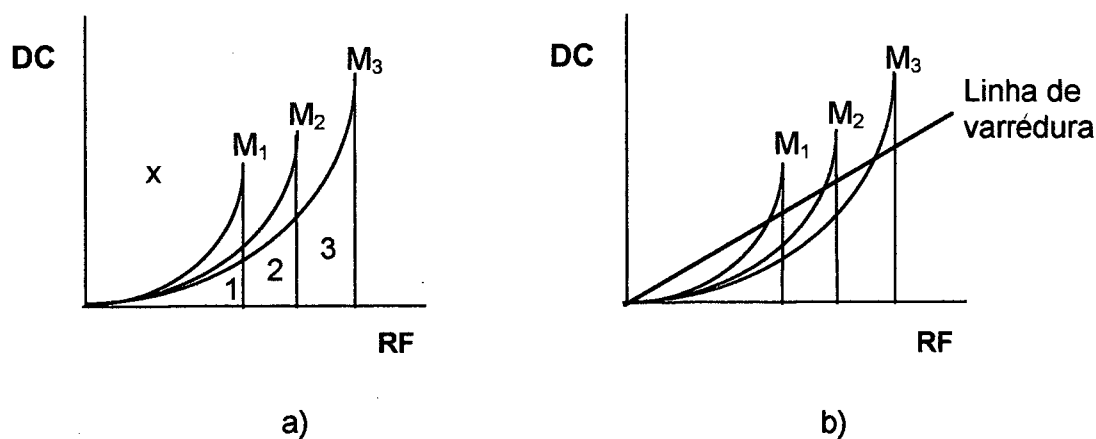


Figura 5. Esquema do diagrama de estabilidade da transmissão dos íons através do quadrupolo. Em a) x é a região onde nenhum dos íons passa pelo quadrupolo, em 1 passam os íons M_1 , M_2 e M_3 , em 2 passam os íons M_2 e M_3 e em 3 somente o íon M_3 passa; e b) a combinação de DC e RF resulta na linha de varredura, mostrando que os íons são transmitidos sequencialmente através do quadrupolo (aqueles situados acima da linha de varredura).

Os espectrômetros de massa com quadrupolo são compactos e de baixo custo, o que os tornam adequados para serem acoplados a um ICP. Além disso, proporcionam maior velocidade analítica, se comparados com espectrômetros de alta resolução.^{1,11} O quadrupolo, devido ao seu pequeno tamanho, facilita a aplicação de alto vácuo, porém a sua resolução é baixa (em torno de uma unidade de massa atômica). Assim sendo, não separa íons poliatômicos e isobáricos de mesma massa nominal. Para estes casos, espectrômetros com filtro de massa de maior resolução são necessários, os quais ainda são relativamente mais caros (cerca de 350.000 dólares para o de alta resolução e cerca de 200.000 dólares para o de baixa resolução).

Os instrumentos de maior resolução usam setor eletro-magnético de duplo foco para a separação de íons. Neste sistema, os íons são separados de acordo com as diferentes razões m/z , devido à ação de um campo magnético. Os íons provenientes da fonte (plasma) são acelerados pela ação de um campo elétrico para dentro de um campo magnético situado perpendicularmente ao vetor velocidade do íon. A separação dos íons de acordo com as diferentes razões m/z ocorre em função de suas energias cinéticas. Os analisadores de duplo foco possuem resolução suficiente para a separação de íons poliatômicos (resolução entre 4000 e 10000), porém nem sempre conseguem separar isótopos que possuem mesmo m/z , de diferentes elementos.^{12,13}

Quanto ao sistema de introdução da amostra, a câmara de nebulização mostrada na Fig. 3 pode ser facilmente removida, podendo-se assim acoplar, por exemplo, um vaporizador eletrotérmico (ETV), ou sistema de ablação por raios *laser* (LA). Com estes sistemas a amostra é introduzida no plasma na forma de vapor seco ou partículas secas. Com estes acoplamentos, amostras sólidas ou sob forma de suspensão podem ser analisadas mais facilmente por LA e ETV, respectivamente.^{1,2}

1.2. Acoplamento da Vaporização Eletrotérmica à Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ETV-ICP-MS).

No mesmo período em que eram publicados os primeiros trabalhos em ICP-MS no início da década de 80, por Houk,⁵ Douglas,¹⁴ Douglas e French,¹⁵ Gray,⁶

Gray e Date,¹⁶ entre outros, estudos visando o acoplamento ETV-ICP-MS eram também feitos por estes mesmos pesquisadores. Os primeiros trabalhos de ICP-MS com introdução da amostra por ETV foram conduzidos por Gray e Date¹⁶ em 1983, usando um sistema similar ao descrito por Gunn et al. em 1978.¹⁷

No desenho de Gunn et al.^{1,17}, a amostra era depositada sobre uma haste de carbono com uma depressão no seu centro ("carbon rod"), onde o volume suportado era de 5 µL e ficava situada numa câmara de vidro com capacidade de 1 L. Baseados neste modelo, em 1987 Park et al.¹⁸ fizeram o primeiro desenho de uma célula de vaporização para ser acoplada a ICP-MS, onde o tamanho da câmara de vidro foi diminuído. Posteriormente, este modelo sofreu modificações, tendo em vista que o volume da célula de vaporização era ainda grande, o que ocasionava um sinal transiente muito alargado. Vários fabricantes de fornos de grafite para a espectrometria de absorção atômica (GFAAS), fizeram modificações de seus fornos para adaptá-los ao ICP.² Com pequenas diferenças, os modelos de hoje seguem os esquemas mostrados nas Figuras 6 e 7.

Este acoplamento é também feito com vaporizadores eletrotérmicos à base de filamentos metálicos (principalmente de W)^{19,20}, entretanto em escala menor. Isto pode ser explicado pelo maior uso de fornos de grafite, onde o conhecimento e experiência adquiridos em GFAAS são prontamente aplicados em ETV-ICP-MS, e também porque os filamentos metálicos são mais limitados. O maior problema relacionado com os filamentos metálicos, ou fornos metálicos (W, Ta, Re) é a vaporização do metal a altas temperaturas, principalmente na presença de ácido. A quantidade de metal que é removida (alguns µg) a temperaturas a partir de 2000 °C já é suficiente para carregar o plasma e produzir sérios efeitos de matriz.^{21,22} O mesmo não ocorre com os fornos de grafite, conforme demonstrado por Grégoire e Sturgeon,²³ onde o carbono volatilizado a temperaturas tão altas quanto 2600 °C não suprime o sinal do analito.

Segundo Nonose e Kubota,²⁴ o Pd, que é um modificador químico bastante utilizado em ETV-ICP-MS, atua primeiro como modificador químico e depois como carreador físico do analito quando é utilizado tubo de grafite. Mas quando é utilizado filamento de W, o Pd atua somente como carreador físico do analito, desde o filamento até o plasma. Os autores observaram este efeito quando mediram a concentração de Pb, onde compararam o efeito do Pd sobre o sinal do

Pb, no tubo de grafite e no filamento de W. Segundo eles, o efeito do Pd sobre o Pb no filamento é de carreador e não de modificador químico, porque a grande quantidade de W que é vaporizada diminui o efeito do modificador químico sobre o analito na superfície do filamento. Por outro lado, o maior inconveniente do grafite é a formação de carbetos refratários com vários elementos (W, Mo, B, U, etc). Entretanto, diversos modificadores químicos podem ser usados para minimizar a formação destes carbetos.^{25,26} Também com o objetivo de minimizar a formação de carbetos refratários, folhas metálicas de Ta, W, Mo e Re podem ser inseridas no tubo de grafite. Este recurso foi utilizado por Goltz et al,²² o qual mostrou ser vantajoso somente para elementos refratários e não voláteis. Para elementos que não possuem estas características, o LD é prejudicado por causa da impureza das superfícies metálicas, o que eleva o sinal do branco, muito embora a intensidade do sinal do analito aumente quando a superfície metálica é introduzida no tubo de grafite.

Nos modelos atuais que empregam fornos de grafite, a amostra é depositada no forno através de um pequeno orifício (Fig. 6), sendo que Ar é introduzido pelas duas extremidades do forno, saindo pelo orifício de amostragem, em sentido contrário ao da introdução da amostra, para fazer a purga dos vapores voláteis, enquanto o forno é gradualmente aquecido. Enquanto o solvente é secado e a maior parte da matriz é eliminada, o Ar que passa pelo forno não é conduzido até o ICP (Figs. 6a e 7a). Assim, durante as etapas de secagem e pirólise o ICP fica exposto a um fluxo de Ar sem a presença da amostra. No momento da vaporização da amostra, o orifício de amostragem do forno é automaticamente fechado por uma ponteira, e o gás flui através do tubo de grafite no sentido de levar o vapor atômico do analito, do forno para o ICP (Figs. 6b e 7b). Desta forma, a maior parte da matriz pode ser separada antes da introdução do analito no plasma. Os processos que podem ocorrer com a amostra durante as etapas do programa de temperatura podem ser resumidos conforme segue:

1. SECAGEM

- evaporação do solvente

2. PIRÓLISE

- eliminação da água de hidratação

- eliminação de resíduos ácidos
- eliminação dos produtos da hidrólise
- eliminação da matriz volátil
- perda do analito por pré-evaporação
- modificação química
- interação analito-matriz
- interação analito -superfície

3. VAPORIZAÇÃO

- saída dos componentes da matriz
- decomposição dos sais do analito
- volatilização do analito
- interação analito-matriz e analito superfície
- reações em fase gasosa
- modificações químicas na fase de vapor

4. LIMPEZA

- remoção dos componentes residuais da matriz e do analito

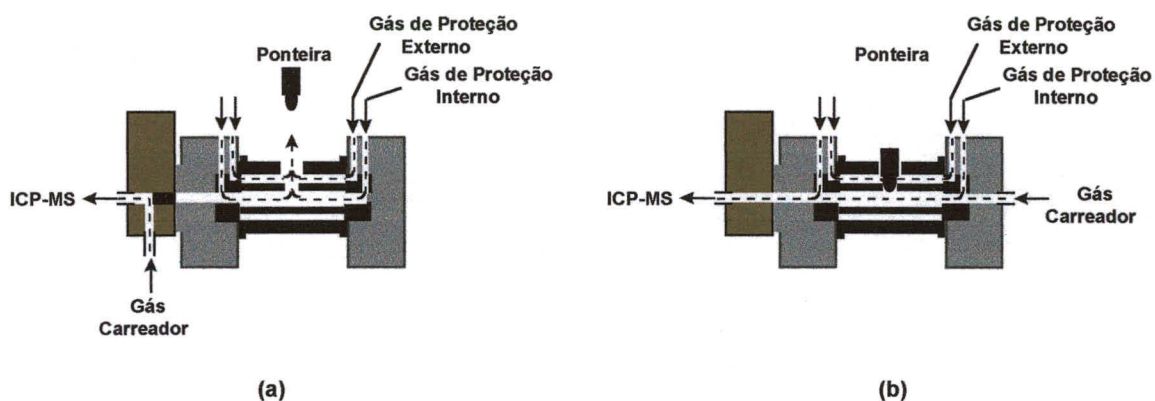


Figura 6. Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS, em (a) pré-tratamento da amostra e (b) vaporização. *Adaptada da referência 27.*

Pré-Tratamento da Amostra

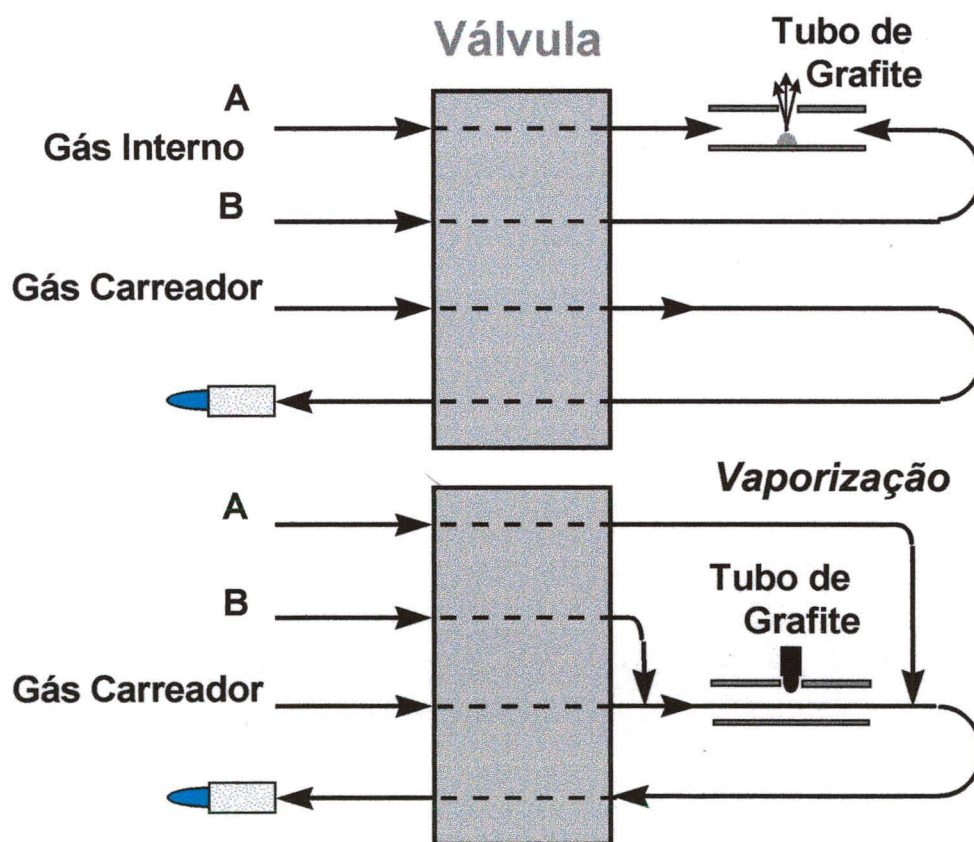


Figura 7. Fluxos do Ar no forno. (a) durante a etapa de pré-tratamento da amostra; (b) durante a etapa de vaporização da amostra. *Adaptada da referência 27.*

1.3. Transporte do Vapor do Analito Produzido no Tubo de Grafite

O vapor do analito produzido no tubo de grafite (também chamado de célula de vaporização) é transportado para o ICP através de um tubo de PTFE com, aproximadamente, 0,6 a 1,0 m de comprimento e 5,0 a 7,0 mm de diâmetro, sendo que o vapor é transportado sob a forma de micropartículas, as quais são conduzidas pelo gás carreador e interno (Fig. 7).

Segundo Kántor,²⁸ quando o vapor da amostra é produzido, "clusters" são formados por colisão entre as espécies presentes no tubo de grafite e o vapor do analito. Os "clusters" podem ser chamados também de espécies carreadoras, já que são eles os responsáveis pelo transporte do vapor do analito. Sendo assim, as perdas do analito variam conforme a presença de espécies carreadoras no tubo de grafite; se uma pequena massa do analito é vaporizada, a nucleação (formação de partículas auto-sustentáveis, as quais são núcleos de condensação inicial ou moléculas) ocorre muito lentamente, havendo tempo suficiente para a deposição (condensação do vapor) do analito na superfície mais fria do forno e na linha de transporte. Os átomos livres (vapor atômico), por serem mais reativos, são mais sujeitos à deposição (e conseqüente perda) do que o analito que é transportado sob a forma agregada.

A transformação do vapor do analito em aerossol, o qual ocorre por condensação do vapor do analito nos "clusters" que servem como sítios de nucleação, pode aumentar a eficiência de transporte do analito, por diminuir a sua deposição dentro da célula de vaporização e linha de transporte. A formação do aerossol é obtida mesmo para uma pequena massa de um analito volátil, através da coevaporação de uma quantidade maior de massa de um elemento concomitante, ou composto, formando núcleos de condensação, sobre os quais o analito pode condensar e assim ser transportado eficientemente.

A formação de núcleos estáveis ("clusters"), a partir dos quais as partículas responsáveis pelo transporte do analito são formadas dentro da corrente de gás que contém o vapor do analito, é dependente do diâmetro crítico das partículas e taxa de saturação do analito. Com o aumento da supersaturação a concentração dos "clusters" aumenta devido à agregação das pequenas partículas, passando por um tamanho crítico. De acordo com a teoria de nucleação,²⁸ a pressão de

vapor sobre uma pequena gota é maior que sobre uma superfície plana, e o diâmetro crítico em que uma gota é estável e tende a aumentar de tamanho, ao invés de diminuir, é dado por:

$$d_p = 4\sigma (V_m / kT \ln S) \quad (1)$$

onde, d_p é o diâmetro crítico, σ é a tensão superficial da gota, V_m é o volume molecular da espécie que forma o vapor, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em graus Kelvin e S é a taxa de saturação. A taxa de saturação S é uma medida da magnitude da supersaturação do analito, a qual é dada por:

$$S = p_{\text{vap}}/p_e (T) \quad (2)$$

onde, p_{vap} é a pressão de vapor parcial (atm) e $p_e (T)$ é a pressão de vapor de equilíbrio na temperatura de nucleação.

Quando a amostra é introduzida no plasma por ETV, à medida que a vaporização da amostra ocorre, a pressão de vapor parcial do analito na corrente de Ar aumenta. A pressão de vapor do analito pode ser medida, de maneira aproximada, por:

$$p_{\text{vap}} = N_s T_g R / V_g t_v \quad (3)$$

onde, N_s é o número de moles do vapor da amostra, T_g é a temperatura inicial do gás carreador (em graus Kelvin), R é a constante dos gases ($\text{cm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), V_g é a vazão do gás carreador (cm^3/s) à temperatura inicial T_g , e t_v é o tempo médio de evaporação (s) da maioria da amostra.

Para um dado S , gotas com diâmetros menores que o diâmetro crítico tendem a se evaporar, enquanto que as maiores (os núcleos) crescem. Com a crescente concentração do analito, ou espécies do analito na forma de vapor, a concentração dos "clusters" ($\text{partículas}/\text{cm}^3$) aumenta através de colisões, até ser atingido um ponto crítico, resultando na formação de núcleos estáveis, os quais por sua vez livram o analito da supersaturação. A partir da equação (1) tem-se que quanto maior for S , menor é o tamanho dos núcleos estáveis, ou seja, à

medida que a pressão de vapor do analito aumenta, a taxa de saturação também aumenta, ocorrendo deslocamento de equilíbrio na direção da formação de partículas menores. Isto implica no aumento da concentração de "clusters" e núcleos estáveis. Por outro lado, abaixo de um dado valor da taxa de saturação a formação de núcleos estáveis é negligenciável.

A temperatura a que é submetido o tubo de grafite determina p_{vap} e também a temperatura da mistura gás-vapor a ser considerada na função $p_e(T)$. É claro que a supersaturação é maior para uma substância menos volátil devido ao menor valor de $p_e(T)$. Sendo assim, a supersaturação para uma pequena quantidade de massa (pg) de uma substância volátil é difícil de ser atingida, e, portanto, substâncias voláteis são sujeitas a uma perda maior durante o transporte.^{28,29}

Se a concentração do vapor for muito alta, e conseqüentemente a concentração das partículas (acima de 1 a 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$), começa a ocorrer a coalescência e coagulação das mesmas. Em ETV-ICP-MS, a massa do analito é usualmente menor que 1 μg , o que resulta numa concentração menor que 0,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ no vapor. Portanto, a formação de partículas grandes por coalescência ocorre normalmente com os componentes majoritários da amostra, cujas quantidades são usualmente 50 a 100 μg .²⁸ Isto, entretanto, pode afetar o analito, pois o seu vapor e o da amostra estão no mesmo ambiente.

O efeito da adição de um carreador para o analito pode ser facilmente observado através da linearidade e inclinação da curva analítica, as quais melhoram significativamente na presença do carreador. Isto ocorre porque quando a quantidade de analito é baixa, a concentração de átomos ou "clusters" na forma de vapor é insuficiente para promover a autonucleação. Desta forma o analito é parcialmente perdido e não atinge o plasma. Quando a concentração do analito no vapor aumenta, a formação de partículas transportáveis (através da corrente de Ar) aumenta mais rapidamente do que a concentração do analito na forma de vapor, resultando numa curva analítica não linear (notadamente côncava, para cima). Quando substâncias carreadoras estão presentes no tubo de grafite (advindas da própria matriz, ou propositadamente adicionadas) quase todo o analito é sempre transportado para o plasma, e assim a curva analítica é linear.²⁹

No sentido de promover o transporte do analito, substâncias químicas (modificadores químicos ou carreadores)²⁹⁻³² são adicionados à amostra, ou

introduzidos no tubo de grafite, para serem vaporizados juntamente com o analito. Em ETV-ICP-MS o modificador químico (ou carreador) deve ser empregado em quantidade tal que promova o transporte do analito, além de fixá-lo no tubo de grafite para possibilitar a separação da matriz.

Dependendo das condições do tubo de grafite, do elemento e da temperatura de vaporização, as próprias partículas de carbono que são arrancadas do tubo de grafite durante a vaporização podem ser suficientes para transportar o analito até o plasma. Isto pode ser possível, mesmo que a maior parte do carbono seja perdida por deposição na linha de transporte do analito, não chegando até o plasma. Além disso, o próprio ácido presente na solução da amostra, ou elementos presentes numa solução multielementar, podem funcionar como carreadores do analito, principalmente se este for um elemento não volátil (Fe, Ni, Mn, Cr, etc.).

Estudos foram conduzidos por Sparks e Holcombe^{33,34} com o objetivo de avaliar o tamanho e o número de partículas que são conduzidas desde a célula de vaporização até o ICP e quantificar as perdas que ocorrem no transporte. Eles verificaram que muitas partículas de carbono saem da célula de vaporização (massa em torno de 0,1 µg) durante um ciclo de temperatura, mesmo sem a introdução de qualquer substância no tubo de grafite. Posteriormente, os mesmos autores verificaram que em torno de 10 % do NaCl era retido na linha de transporte quando uma quantidade ótima de 0,1 µg era introduzida no tubo de grafite, e que a quantidade retida aumentava em função do aumento da quantidade de NaCl. Sendo a Ag introduzida no forno juntamente com o NaCl, a quantidade deste elemento que ficava retida no transporte era proporcional à quantidade de NaCl, sugerindo que a Ag é transportada pelo NaCl.

A quantidade de carbono vaporizada na superfície de grafite é dependente do tipo de grafite usado, bem como das condições físicas da superfície do tubo de grafite, do tempo e temperatura do programa de forno e tipo de amostra analisada. Na verdade, para um dado tubo de grafite, a temperatura a que este é submetido é o parâmetro determinante da quantidade de carbono que atinge o plasma, uma vez que a pressão de vapor do carbono aumenta 25 vezes, de 1000 até 3000 K.³⁵ Entretanto, a intensidade do sinal do C⁺, à medida que a temperatura aumenta, são menores que as previstas. Isto mostra que somente uma fração do C

volatilizado no tubo de grafite é convertido em íons e detectado. Além da fração de C que atinge o plasma e não é ionizada, grande parte é depositada no próprio tubo de grafite, nos cones de contato, na linha de transporte e válvula de permutação. A deposição de C na superfície interna da linha de transporte do vapor do analito é visível nos primeiros 10 cm da linha, na porção que é conectada à saída do tubo de grafite. Esta porção inicial da linha de transporte fica escura após vários ciclos de temperatura (em torno de 300). Entretanto, a deposição não aumenta visualmente na superfície da linha de transporte além destes primeiros 10 cm.³⁵

1.4. Interferências em ICP-MS

As interferências em ICP-MS são basicamente enquadradas em espectrais e não-espectrais.

1.4.1. Interferências Espectrais

Em ICP-MS, é considerada interferência espectral toda a sobreposição de íons com a mesma massa nominal do analito.

No ambiente de um ICP encontram-se, predominantemente, elétrons, átomos meta-estáveis, fótons e íons (mono e poliatômicos). Portanto, qualquer uma destas partículas pode chocar-se com átomos de interesse no estado fundamental e produzir seus íons, por processos não-seletivos.

Num ICP de Ar, elementos tais como H, O, N, Na, Cl, P, S, Ca, K e outros abundantemente presentes no ambiente, além do próprio Ar, combinam-se para formar apreciáveis quantidades de óxidos e outros íons.^{1,36-42} Os mecanismos de formação das espécies poliatômicas podem envolver reações íon-molécula, recombinação e formação de adutos atômicos. Estes fenômenos podem ocorrer no próprio plasma (principalmente para íons de moléculas fortemente ligadas, tais como N₂ e O₂), na camada limite que se forma próximo à superfície do cone de amostragem e na região de expansão do plasma.⁴³ As interferências espectrais por íons poliatômicos são comuns quando é empregado um separador de massa de baixa resolução, como o quadrupolo.

Geralmente, as espécies poliatômicas que são formadas a partir do gás do plasma, gases atmosféricos, reagentes e solventes (água, ácidos, entre outros)

usados para a preparação da amostra possuem a massa nominal de isótopos com m/z abaixo de 80. Assim sendo, o sinal destas espécies poliatômicas é somado ao sinal de muitos isótopos que são freqüentemente medidos, o que pode resultar em erros significativos se a devida correção não for feita (ajuste de matriz, separação da matriz, adição de analito, uso de equações matemáticas, entre outros) ou impedir a determinação do analito na amostra, principalmente quando baixas concentrações deste são medidas.

Quando determinado isótopo sofre interferência, isótopos alternativos podem ser usados. No entanto, isto nem sempre é possível porque em muitos casos a abundância de determinados isótopos é baixa (por exemplo, $^{50}\text{V} = 0,25\%$ e $^{113}\text{In} = 4,13\%$), ou o elemento é monoisotópico (por exemplo, As e Mn). Além disso, numa matriz complexa e desconhecida muitas espécies moleculares, além das previstas, podem ser formadas em diferentes regiões do plasma e no processo de extração dos íons. Na Tabela 3 são mostrados muitos dos íons poliatômicos que podem ser formados a partir dos constituintes de amostras biológicas. Além destes, outros íons de N, C, Ar, H e O (elementos presentes no plasma) são sempre formados, independentemente do tipo e natureza da amostra.³⁷

Além das interferências espectrais decorrentes de íons poliatômicos, também existem interferências espectrais isobáricas, ou seja, isótopos de diferentes elementos possuem a mesma massa nominal do analito, as quais o quadrupolo não consegue separar [a diferença entre suas m/z é menor do que 0,7 unidades de massa atômica (u)]. Entretanto, estas são previsíveis e mais fáceis de serem contornadas através do emprego de equações matemáticas elementares,⁴⁴⁻⁴⁸ as quais são deduzidas a partir das abundâncias isotópicas naturais dos elementos envolvidos.⁴⁵ A aplicação destas equações é viável, entretanto, somente quando o sinal do analito é maior do que o sinal do isótopo interferente. Entre os vários recursos estudados para a minimização das interferências, citam-se ainda o uso de plasma frio (potência do plasma em torno de 600 W e vazão da amostra em torno de 1,1 L/min), mistura de gases, câmaras de nebulização refrigeradas, métodos alternativos de introduzir a amostra no plasma, separação da matriz e pré-concentração do analito.⁴⁹⁻⁶⁷ É importante lembrar que no caso do uso de misturas de gases e plasma frio, a sensibilidade é sempre prejudicada. Já

no caso do uso de câmaras de nebulização refrigeradas, a operação pode tornar-se complicada e pouco prática.

Tabela 1. Algumas espécies interferentes em ICP-MS.^{37,69}

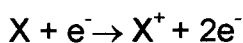
Analito	Inteferente
⁴⁶ Ti	²³ Na ²³ Na, ¹⁴ N ¹⁴ N ¹⁶ O, ⁴⁶ Ca
⁴⁷ Ti	²³ Na ²³ NaH, ³¹ P ¹⁶ O,
⁴⁸ Ti	³¹ P ¹⁶ OH, ³¹ P ¹⁷ O, ³² S ¹⁶ O, ⁴⁸ Ca
⁴⁹ Ti	³⁵ Cl ¹⁴ N, ³² S ¹⁶ OH, ³³ S ¹⁶ O
⁵⁰ Ti	³⁴ S ¹⁶ O, ³² S ¹⁶ OH ₂ , ³² S ¹⁸ O, ⁵⁰ Cr, ⁵¹ V
⁵¹ V	³⁵ Cl ¹⁶ O, ³⁷ Cl ¹⁴ N, ³⁶ Ar ¹⁵ N, ³⁶ Ar ¹⁴ NH
⁵² Cr	³⁵ Cl ¹⁶ OH, ³⁷ Cl ¹⁷ O, ³⁶ S ¹⁶ O, ³⁸ Ar ¹⁴ N, ³⁶ Ar ¹⁵ NH, ⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁶ Ar ¹⁶ O
⁵³ Cr	³⁷ Cl ¹⁶ O, ³⁸ Ar ¹⁵ N, ³⁸ Ar ¹⁴ NH, ³⁶ Ar ¹⁶ OH, ³⁶ Ar ¹⁷ O, ⁴⁰ Ar ¹³ C
⁵⁴ Fe	³⁷ Cl ¹⁶ OH, ³⁷ Cl ¹⁷ O, ³⁸ Ar ¹⁵ NH, ⁴⁰ Ar ¹⁴ N, ³⁶ Ar ¹⁸ O, ³⁸ Ar ¹⁶ O, ⁵⁴ Cr, ⁶ Ar ¹⁷ OH
⁵⁵ Mn	³⁷ Cl ¹⁸ O, ³⁹ K ¹⁶ O,
⁵⁷ Fe	⁴⁰ Ca ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ca ¹⁷ O, ⁴⁰ Ar ¹⁷ O, ⁴⁰ Ar ¹⁶ OH, ³⁸ Ar ¹⁸ OH
⁵⁸ Ni	⁴² Ca ¹⁶ O, ⁴⁰ Ca ¹⁸ O, ⁴⁰ Ar ¹⁸ O, ⁴⁰ Ar ¹⁷ OH
⁵⁹ Co	⁴³ Ca ¹⁶ O, ⁴² Ca ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ar ¹⁸ OH
⁶⁰ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ O, ⁴³ Ca ¹⁶ OH
⁶² Ni	²³ Na ²³ Na ¹⁶ O
⁶³ Cu	⁴⁰ Ar ²³ Na, ³¹ P ¹⁶ O ¹⁶ O
⁶⁴ Zn	⁴⁸ Ca ¹⁶ O, ³¹ P ¹⁶ O ¹⁶ OH, ³¹ P ¹⁶ O ¹⁷ O, ³² S ¹⁶ O ¹⁶ O
⁶⁵ Cu	³¹ P ¹⁶ O ¹⁸ O, ³² S ¹⁶ O ¹⁶ OH, ³³ S ¹⁶ O ¹⁶ O
⁶⁶ Zn	³⁴ S ¹⁶ O ¹⁶ O, ³³ S ¹⁶ O ¹⁶ OH, ³² S ¹⁶ O ¹⁸ O
⁶⁷ Zn	³⁵ Cl ¹⁶ O ¹⁶ O, ³⁴ S ¹⁶ O ¹⁶ OH, ³² S ¹⁶ O ¹⁸ OH
⁶⁸ Zn	³⁶ S ¹⁶ O ¹⁶ O, ³⁴ S ¹⁶ O ¹⁸ O
⁷⁰ Ge	³⁵ Cl ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹⁶ O, ⁷⁰ Zn
⁷⁰ Zn	³⁵ Cl ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹⁶ O, ⁷⁰ Ge
⁷¹ Ga	⁴⁰ Ar ³¹ P
⁷² Ge	⁴⁰ Ca ¹⁶ O ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ³² S, ³⁶ Ar ³⁶ Ar
⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl, ³⁶ Ar ³⁸ ArH
⁷⁷ Se	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl, ³⁶ Ar ⁴⁰ ArH, ³⁸ Ar ³⁸ ArH
⁸² Se	³⁴ S ¹⁶ O ¹⁶ O ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ⁴⁰ ArH ₂ , ⁸² Kr (11,56 %)
⁹⁴ Mo	³⁹ K ³⁹ K ¹⁶ O
⁹⁵ Mo	⁴⁰ Ar ³⁹ K ¹⁶ O
⁹⁶ Mo	³⁹ K ⁴¹ K ¹⁶ O
⁹⁷ Mo	⁴⁰ Ar ⁴¹ K ¹⁶ O

1.4.2. Interferências Não-Espectrais

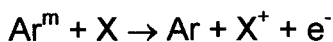
São consideradas interferências não-espectrais: redução do sinal por supressão de "ionização",²⁹ ou por efeito espaço-carga, deposição de material sobre os orifícios de amostragem (devido a elevado conteúdo de sólidos dissolvidos na amostra, ou C), alteração nas condições de nebulização e flutuações do plasma devido a solventes orgânicos, entre outros. As interferências não-espectrais podem ser reversíveis (a interferência deixa de existir quando a amostra que contém o interferente não é mais introduzida no plasma) e irreversíveis (a interferência persiste mesmo quando a amostra que contém o interferente não é mais introduzida no plasma).⁶⁸ Como exemplo de interferência reversível pode-se citar a supressão de sinal causada por Na,²⁹ e como irreversível a supressão de sinal causada por depósitos de sais, óxidos e carbono sobre os orifícios de amostragem do instrumento de ICP-MS. Grégoire e Sturgeon²³ mostraram que monitorar a intensidade do sinal do íon Ar_2^+ pode ser uma maneira prática e útil para se verificar a existência de interferências não espectrais provocadas pela matriz.

Além da formação de íons poliatômicos interferentes, elementos com baixo PI, e presentes em considerável concentração na solução da amostra, podem causar supressão do sinal do analito de interesse. O Na e K são exemplos de elementos que podem causar este efeito de supressão,^{36,65} podendo levar a sérios erros de medida, e conseqüente comprometimento da exatidão, caso não sejam feitas as devidas correções. Entretanto, mesmo que a correção seja feita, o LD será sempre prejudicado, uma vez que a intensidade do sinal do analito será sempre menor por causa da supressão.^{1,70} Muitos sais que promovem a formação de haletos com o analito tem um efeito negativo sobre o seu sinal, devido à baixa energia de ionização do composto resultante, causando a supressão do sinal do analito. Esta supressão é mais severa para analitos de baixa m/z e alto PI, como , por exemplo, Zn e Cd.²⁹ No ambiente de um ICP de Ar, a 6000 K, o grau de ionização da maioria dos elementos é próximo de 90 %, isto é, dos elementos com PI menor que 10 eV. No ICP, uma vez que os átomos são formados, existem vários mecanismos pelos quais eles podem ser ionizados, sendo os principais:⁷¹

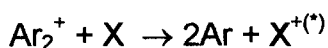
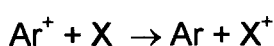
a) troca de energia devido a colisões entre átomos, íons e elétrons.



b) colisões entre átomos no estado fundamental e espécies de Ar metaestáveis



c) transferência de carga entre íons e átomos



Num ICP de Ar, íons M^+ são predominantes, mas a razão M^{++}/M^+ pode ser de 3 a 10 % para os elementos Sr, La, Ce e Pr, se as condições de operação do plasma não forem otimizadas. Entretanto, para a maioria dos elementos o segundo PI é alto e na maioria das situações, o número de íons M^{++} é negligenciável.^{1,70,72}

Num plasma de Ar, à pressão atmosférica a temperatura de 5000 K, a densidade de partículas¹ calculada a partir das leis dos gases é de, aproximadamente, $1,5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$. A maioria destas partículas é de Ar, muito embora, a 7500 K, o grau de ionização deste elemento seja apenas 0,1%, por causa do seu elevado potencial de ionização (16 eV). A população de íons Ar^{2+} é negligenciável, pois o segundo potencial de ionização do Ar é muito alto (27 eV). Num plasma seco, ou seja, quando a amostra é introduzida no plasma sob a forma de vapor atômico ou partículas secas, o número de íons Ar^+ é em torno de $1,0 \cdot 10^{14}/\text{cm}^3$ (e é igual ao número de elétrons), tendo-se em vista a negligenciável contribuição do analito e a quase ausência de íons do solvente. Assim sendo, a supressão do sinal do analito verificada quando elementos facilmente ionizáveis são introduzidos no plasma não pode ser explicada pelo deslocamento de equilíbrio provocado pelos elétrons. Uma explicação mais coerente é que as características de um plasma de Ar são alteradas quando elementos facilmente ionizáveis estiverem presentes em concentrações apreciáveis. Assim, a supressão

de sinal de 1 $\mu\text{g/L}$ do analito já pode ser observada quando a concentração de Na na amostra for em torno de 100 mg/L .^{1,8}

A supressão do sinal também pode ser devida ao efeito espaço-carga, o qual ocorre porque o feixe de íons (eletricamente neutro) passa a ter um caráter positivo após deixar o "skimmer", porque o campo elétrico estabelecido pela lente iônica coleta íons e repele elétrons. Conseqüentemente, ocorre repulsão eletrostática entre os íons do feixe, porque há um limite de corrente elétrica que um determinado espaço pode comportar. Dentro da lente, este valor corresponde, aproximadamente, a 0,4 μA ou a $2 \cdot 10^9$ íons/s, ou seja, acima deste valor o feixe iônico começa a se espalhar.⁸ Devido a menor inércia dos íons de massa menor, estes são mais facilmente desfocalizados do que os íons de massa maior. Como o sinal medido é proporcional à quantidade de íons que chegam ao detector, a intensidade do sinal é menor para os íons de massa menor.⁸ Entretanto, para um elemento presente em baixa concentração numa matriz muito complexa, poderá haver supressão por efeito-espaço carga devido ao excesso de íons provenientes da matriz, mesmo que a massa do analito seja maior do que a destes íons, como ocorre para muitos elementos traço na água do mar.²⁹ Numa determinada matriz, se o principal interferente for um elemento de alta m/z , a otimização da voltagem da lente iônica pode ser conduzida de forma a favorecer a transmissão do íon leve para o detector e desfavorecer a transmissão do interferente. Neste caso, a otimização da voltagem da lente iônica é feita na própria solução da matriz. Isto, entretanto, não tem muita importância para um analito presente numa matriz, cujas m/z dos interferentes são próximas daquelas do analito, como é o caso da água do mar.

Quando é empregada a PN, as interferências provocadas pelos sólidos totais dissolvidos, às vezes, impossibilitam a análise direta de amostras complexas do tipo da água de mar, sendo a determinação tanto mais crítica quanto menor for a concentração do analito. Isto acontece tendo-se em vista a deposição de material sobre o cone de amostragem e "skimmer" durante a análise da amostra, que altera as condições do processo de extração de íons. Assim sendo, nestes casos, outros métodos de introdução da amostra no plasma ou a separação da matriz devem ser empregados. Foram reportados por Rodushkin e Ruth¹¹ e Rodushkin et al.⁶⁸ resultados da análise de água do mar diluída 1+ 4, introduzida

diretamente no plasma, empregando espectrômetro de alta resolução. Segundo os autores, a análise direta da água do mar por PN foi possível, e com a obtenção de bons resultados, porque neste tipo de instrumento a supressão de sinal é menor, além de não haver interferência espectral. Entretanto, utilizando a ETV para introduzir a amostra no plasma, a determinação direta de vários elementos presentes na água do mar é também possível com espectrômetros de baixa resolução. Assim, Chapple e Byrne⁷³ determinaram Cu, Mn, V, Co e Ni na água do mar não diluída, utilizando HNO₃ 5 % (v/v) como modificador químico e temperatura de pirólise de 1150°C. Posteriormente, Grégoire e Ballinas⁷⁴ determinaram As, utilizando Pd como modificador químico, sendo a amostra diluída 3 vezes e a temperatura de pirólise 900 °C.

1.5. Modificadores Químicos

O modificador químico pode ser definido como uma substância que é adicionada em excesso à amostra com a função de tornar o analito menos volátil, e/ou a matriz mais volátil. Os modificadores químicos foram bastante estudados na década de 80, com o desenvolvimento da técnica GFAAS. As revisões sobre modificadores químicos feitas por Welz et al.,⁷⁵ Tsalev et al.,⁷⁶ Volynski⁷⁷ e Tserovski et al.⁷⁸ citam um grande número de substâncias, bem como os principais efeitos provocados pelos modificadores químicos na célula de atomização.

Embora o modificador químico seja usado em ETV-ICP-MS assim como em GFAAS, para promover uma eficiente separação da matriz, minimizar ou eliminar a formação de compostos indesejados (por exemplo, óxidos e carbetos), ele pode também funcionar como carreador físico do analito, desde a célula de vaporização até o plasma. Isto faz com que os pré-requisitos de um bom modificador químico em ETV-ICP-MS sejam um pouco diferentes daqueles em GFAAS. Segundo Ediger e Beres³⁰, dependendo do modificador químico que é usado, a quantidade do mesmo que está presente durante a vaporização, é mais importante que as suas características químicas e físicas, tendo-se em vista que deve funcionar, principalmente, como carreador do analito. Assim sendo, os principais critérios adotados para se avaliar o desempenho de um modificador químico em ETV-ICP-

MS são: a linearidade da curva analítica, a minimização da perda do analito (na célula de vaporização e linha de transporte), a eficácia na remoção da matriz durante a etapa da pirólise e a exatidão e repetitividade dos resultados.

A presença de substâncias desconhecidas no tubo de grafite, tais como os componentes da matriz, podem servir como sítios de condensação e nucleação (nucleação heterogênea) para os átomos ou moléculas do analito, e assim promover o transporte do analito. Portanto, o uso de um carreador físico é essencial quando soluções aquosas são usadas para a obtenção de curvas analíticas, já que não existem substâncias presentes na célula de vaporização que possam funcionar como núcleos de condensação para o analito. Além disso, o modificador químico deve ser adicionado também à amostra para compensar a diferença de matriz. Se o modificador for adicionado em excesso, tanto às soluções analíticas quanto à amostra, as diferenças de matriz podem ser corrigidas, entretanto a quantidade do mesmo deve ser otimizada. O carreador deve estar presente na fase gasosa do analito, ou seja, carreador e analito devem vaporizar ao mesmo tempo. Qualquer substância usada como carreador físico tem uma faixa de temperatura de volatilização que é limitada, e assim é pouco provável que a mesma substância funcione bem para elementos voláteis tais como o Cd e elementos não voláteis tais como os elementos terras raras (REE). Neste caso, pode-se usar uma mistura de substâncias, e trabalhar nas condições adequadas de uma análise multielementar. A água do mar purificada e diluída (em torno de 400 vezes) é um exemplo de modificador químico composto por várias substâncias carreadoras (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, MgO, etc.).²⁹

Entre as várias substâncias empregadas como modificadores químicos, pode-se citar o Pd que atua como bom modificador e carreador para 20 elementos já testados,³² em quantidades de 10 ng a 100 µg. Devido à alta sensibilidade da técnica ETV-ICP-MS, um pré-requisito fundamental do modificador químico é a pureza do produto, que nem sempre é possível de ser obtida. Neste caso, os modificadores químicos representados por substâncias que têm uma temperatura de vaporização alta, e que assim podem ser purificadas *in situ*, ou o tubo de grafite pode ser parcialmente recoberto com elas, são uma boa alternativa. Um exemplo deste tipo de modificador é o Ir, cujas impurezas podem ser eliminadas previamente, ou seja, antes de se introduzir a solução da amostra no tubo de

grafite. O recobrimento parcial do tubo de grafite com este tipo de modificador pode ser feito através da dispensação de sucessivas alíquotas de uma solução do modificador no tubo de grafite.⁸² Cada vez que uma nova alíquota é dispensada no tubo de grafite, este é submetido ao programa de tempo e temperatura desejado. Em vários estudos⁷⁹⁻⁸³ foi demonstrado que o Ir é bom modificador para elementos voláteis, tais como Pb, As, Se, Sb, Sn. Por sua vez, o NaCl atua, principalmente, como um bom carreador, mas pode facilmente suprimir o sinal do analito. A quantidade ótima de NaCl depende da temperatura de pirólise empregada uma vez que a maior parte do Cl é eliminada a baixas temperaturas, ao contrário do Na que só é quantitativamente eliminado a temperaturas de pirólise mais altas.⁸⁴ Dependendo do tipo de matriz, a quantidade ótima de NaCl pode ser 5 µg. Na prática, a quantidade ótima de qualquer modificador empregado em ETV-ICP-MS é dependente do tipo de matriz. Hughes et al.²⁹ mostraram que a linearidade das curvas analíticas de Ag, Co, Zn, Cd e Pb, adicionados à água do mar diluída, foi mantida, mesmo havendo crescente supressão do sinal do analito para quantidades crescentes de água do mar (até 0,7 µg de conteúdo salino). Assim sendo, em ETV-ICP-MS, desde que se trabalhe com ajuste de matriz ou adição de analito, a supressão de sinal causada por excesso de água do mar (cujo maior constituinte é o NaCl) pode ser corrigida. Isto, entretanto, só é possível se a intensidade do sinal do analito não for excessivamente suprimida, o que pode ocorrer para os elementos mais voláteis (Zn, Pb e Cd).

Entre os vários trabalhos que já foram realizados com respeito ao emprego de modificadores químicos e carreadores em ETV-ICP-MS, bem como as interferências causadas por estes, citam-se os de Borer,³² Ediger e Beres,³⁰ Hughes et al.,²⁹ Goltz et al.,²⁵ Wanner et al.,²⁶ Grégoire e Sturgeon,²³ Fairman et al.,⁸⁵ Grégoire et al.⁸⁶ e Nonose et al.⁸⁷

Embora muitos modificadores químicos tenham sido utilizados para uma vasta gama de elementos e matrizes, a escolha de determinado modificador químico é dependente do analito e da natureza da matriz da amostra. De maneira geral, pode-se afirmar que os modificadores químicos usados em ETV-ICP-MS são os mesmos usados em GFAAS, acrescidos de outros como, por exemplo, o NaCl e outras substâncias halogenadas. Porém, em ETV-ICP-MS, quando excessivas quantidades do modificador são adicionadas, ocorre diminuição do

sinal do analito porque outros fatores começam a prevalecer, como, por exemplo, o carregamento de íons no plasma que podem levar à supressão de ionização e efeito espaço-carga.²³ Além disso, os próprios modificadores químicos podem levar a interferências espectrais. Assim, por exemplo, o Pd pode formar íons poliatômicos com o Ar, que interferem sobre o Nd, Sm e Ce.²³ Gases auxiliares também podem funcionar como modificadores químicos. Por exemplo, O₂ pode ser introduzido no forno de grafite para auxiliar a oxidação de matrizes orgânicas e C₂Cl₂F₂ pode ser usado para melhorar a volatilização de elementos refratários.^{25,26} Desta forma, Park e Hall⁸⁸ determinaram Mo e W em materiais geológicos, adicionando C₂Cl₂F₂ ao gás carreador para minimizar a formação de carbetos. Beres et al.³⁰ determinaram As e Se em amostras de sangue por ETV-ICP-MS, onde uma vazão de O₂ foi utilizada como gás interno para auxiliar a remoção da matriz, juntamente com uma mistura de nitratos de Pd e Mg para impedir a volatilização do As e Se antes da etapa de vaporização. Por sua vez, Wanner et al.²⁶ determinaram B, La e U em amostra sintética, onde CHF₃ foi adicionado. Gases auxiliares podem também ser adicionados ao tubo de grafite no momento da vaporização para promover a nucleação e melhorar o transporte do analito.²⁸

Também no sentido de evitar a formação de carbetos refratários a partir do carbono da célula de vaporização, outras substâncias podem ser adicionadas. Assim, HF e NH₄F²⁶ foram utilizados para minimizar a formação de carbetos de B. Ainda com relação ao boro, Wei et al.⁸⁹ demonstraram que a formação de espécies refratárias deste elemento são quantitativamente minimizadas quando C₆O₆H₁₂ (manitol) é empregado como modificador químico, além de terem observado que este modificador químico é bom carreador do B.

1.6. Parâmetros de Operação Forno

O programa de tempo e temperatura do forno a ser utilizado depende do analito, da matriz da amostra (fonte de possíveis interferências) e da adequabilidade de determinado modificador químico.

Quando um forno de grafite é utilizado, a configuração do sistema ETV é similar àquela para GFAAS, permitindo que o usuário utilize conhecimentos já adquiridos e a literatura disponível para esta técnica (programa do forno e modificadores químicos).

Além da otimização dos parâmetros da técnica de ICP-MS (vazão do gás, potência, modo de leitura, etc), o uso do sistema ETV-ICP-MS requer otimização de parâmetros adicionais, tais como os utilizados numa análise por GFAAS.¹ Porém, as etapas de dessolvatação e vaporização do analito em ETV-ICP-MS são um pouco diferentes daquelas em GFAAS: em GFAAS o forno é requerido não somente para dessolvatar e vaporizar a amostra, mas também para a atomização e detecção do elemento de interesse; em ETV-ICP-MS o forno é requerido somente para a produção do vapor do analito. Assim sendo, o conceito STPF ("stabilized temperature platform furnace") usado em GFAAS não se aplica em ETV-ICP-MS.

As condições dentro do tubo de grafite quando se trabalha em ETV-ICP-MS são um pouco diferentes do que em GFAAS. A diferença mais importante é o uso da vazão de Ar, em torno de 1,0 L/min, que passa continuamente dentro do tubo de grafite durante a vaporização. A necessidade de completa vaporização do analito presente na amostra é a mesma para ambas as técnicas, mas em ETV-ICP-MS o analito pode estar na forma de átomos ou moléculas, enquanto que em GFAAS o analito é medido somente sob a forma de vapor atômico. Em GFAAS, a medida do analito ocorre dentro do próprio tubo de grafite (absorção atômica), enquanto que em ETV-ICP-MS o analito é medido a cerca de 1,0 m de distância do local da produção do seu vapor.

O sinal do analito é fortemente dependente da vazão do gás que transporta o seu vapor, do tubo de grafite para o ICP. Em vários trabalhos foi demonstrado que o sinal do analito inicialmente aumenta com a temperatura de vaporização e depois decresce.¹ A diminuição do sinal do analito pode ser atribuída à rápida expansão e contração do Ar causada pela alta temperatura do forno e pela baixa temperatura do condutor, respectivamente. Desta forma, a vazão do gás varia durante um período crítico, isto é, no momento em que o vapor do elemento de interesse atinge o plasma. Isto é mais crítico para elementos mais voláteis (Zn, Cd, etc)²⁹, os quais entram no plasma no momento em que este foi desestabilizado pelo "plug" inicial do gás quente que se expande, proveniente do forno de grafite. A vazão do gás deve então ser otimizada para compensar este efeito de expansão. Isto implica na otimização da temperatura de vaporização e da

vazão do gás para cada elemento, ou grupo de elementos com as mesmas características.^{1,39}

Segundo Miekeley e Amato⁹⁰, os problemas advindos da expansão do gás podem ser minimizados colocando-se, por exemplo, uma câmara de nebulização ciclônica antes da entrada do vapor do analito no plasma. Isto foi verificado pelos autores, quando eles determinaram Hg em amostras de cabelo, empregando um forno normalmente utilizado para a determinação de carbono orgânico total (COT), acoplado ao ICP-MS. Neste processo, a amostra sólida (cabelo) sofre uma combustão catalítica dentro um suporte que é colocado no forno, e no momento da vaporização, o vapor do analito sai através de um minitubo de quartzo, sendo posteriormente transportado para o plasma.

Nos sistemas atuais de ETV, a temperatura do forno pode ser programada para secar a amostra após a injeção, queimá-la numa temperatura intermediária (cerca de 300 a 1300 °C) e em seguida vaporizá-la (cerca de 1800 a 2750 °C). A temperatura e duração de cada uma destas etapas pode ser programada dentro de uma ampla faixa, da mesma forma que é feito em GFAAS. Foi observado por Hughes et al.²⁹ que a influência da taxa de aquecimento na vaporização, sobre o sinal do analito, é dependente da presença e natureza da espécie carreadora presente, bem como da volatilidade do analito. Eles observaram que na ausência de carreador, a perda do analito era tanto maior quanto menor fosse a taxa de aquecimento. Entretanto, o mesmo não ocorreu na presença de 0,35 µg de água do mar, porque esta favoreceu a nucleação.²⁸ Estes mesmos pesquisadores estudaram o efeito de diferentes temperaturas de vaporização (2600, 2200, 1800, e 1400 °C) no sinal do Pb, Ag, Co e Cd, na presença de 0,35 µg de água do mar diluída e na ausência de carreador. Observaram que os sinais do Pb, Ag e Cd diminuíram quando a temperatura de vaporização foi aumentada, tanto na ausência e presença de carreador, sendo o efeito mais pronunciado para o Cd. Porém, para o Co não foi verificado qualquer efeito. Eles atribuíram o aumento do sinal dos elementos mais voláteis, em temperaturas de vaporização mais baixas, à incompleta atomização do analito, produzindo moléculas ao invés de átomos, as quais são mais facilmente transportadas para o plasma na presença do carreador. Um outro fator que pode causar a diminuição do sinal do analito é o rápido aquecimento do gás no forno de grafite, o qual causa uma maior onda de choque

no plasma. Se o tubo de grafite for menos aquecido, a expansão do gás é reduzida, o que diminui a perturbação do plasma. Assim, a temperaturas de vaporização mais baixas, permite-se que elementos voláteis sejam amostrados no plasma numa condição melhor. O aumento do sinal pode ser devido também à formação de micropartículas, que ocorre mais cedo na célula de vaporização, como consequência de uma mais efetiva nucleação no ambiente mais frio.²⁸

Em ETV-ICP-MS, o volume de solução e o tempo de secagem não são tão críticos como em GFAAS, uma vez que não é necessário o emprego da plataforma de L'vov. A matriz ou componentes orgânicos de uma amostra podem ser removidos na etapa de pirólise, usando-se uma temperatura mais alta nesta etapa, mas que não cause perda do analito, o que pode ser facilmente determinado experimentalmente. O caráter multielementar da análise impõe certas limitações, uma vez que nem sempre é possível determinar elementos voláteis e não voláteis simultaneamente, usando uma temperatura de pirólise que seja ótima para todos os analitos. Na etapa de vaporização, a mais baixa temperatura deve ser escolhida, sendo um compromisso entre resposta rápida e máximo sinal do analito. Temperaturas muito altas reduzem a vida útil do tubo de grafite, enquanto que temperaturas baixas podem levar à incompleta vaporização do analito. Para eliminar efeitos de memória e destruir resíduos da matriz, uma etapa de limpeza é efetuada após a vaporização do analito. Na verdade, se a matriz da amostra for simples, esta etapa não é necessária. Além destas, etapas de resfriamento são necessárias antes da introdução e retirada da ponteira de grafite do orifício do tubo de grafite, através do qual a amostra é introduzida. Com isto evita-se que a ponteira sofra bruscas mudanças de temperatura, aumentando a sua vida útil.

Em ETV-ICP-MS o sinal medido é transiente, e assim é necessário que o mesmo seja medido durante a vaporização, também porque é somente nesta etapa que se deseja que o vapor do analito chegue no plasma. A sensibilidade diminui à medida que o número de isótopos medidos simultaneamente aumenta, quando sinais transientes são medidos. Assim sendo, aumentando-se de 1 para 5 o número de isótopos monitorados simultaneamente, a perda de sensibilidade é em torno de 50 %. Isto ocorre por causa das constantes de tempo envolvidas na estocagem dos dados num curto período de tempo, isto é, durante alguns segundos em que o analito está presente no plasma.¹ Aumentando-se o número

de isótopos, menos leituras podem ser feitas para cada um, sendo que poucas leituras levam a um inexato perfil do sinal transiente. Desta forma, é usual medir-se até 5 isótopos simultaneamente, com um "dwell time" de 10 a 50 ms.

1.7. Separação da Matriz e Pré-Concentração do Analito

Em ICP-MS, a maioria dos trabalhos de separação da matriz e/ou pré-concentração do analito foi feita até hoje através do emprego de agentes quelantes com grupos funcionais à base de imidoacetato, ou 8-HQ (8-hidroxiquinolina), imobilizados sobre diversos suportes (poliestireno-divinilbenzeno, vidro de porosidade controlada, carbóxi metilcelulose, etc).^{58,91-98} Na maioria dos casos, os analitos retidos nas colunas são eluídos com misturas fortemente ácidas, normalmente através de mistura de HNO₃ com HCl.

O DDTP (dietilditiofosfato) é um agente quelante cujos complexos sorvidos sobre materias de baixa polaridade são quantitativamente eluídos com CH₃OH ou C₂H₅OH, de forma semelhante ao DDTC (dietilditiocarbamato), embora este seja menos estável em meio ácido.⁹⁹⁻¹⁰⁴ Estes complexantes são pouco empregados em ICP-MS porque os solventes orgânicos utilizados na eluição não podem ser introduzidos diretamente no plasma, quando a nebulização convencional é empregada, a menos que outros recursos sejam utilizados (adição de O₂ ao gás do plasma, uso de câmaras refrigeradas, entre outros).¹⁰⁵⁻¹¹¹

A formação de íons poliatômicos de P e S (principalmente com O)^{37,69} e os problemas decorrentes da introdução de solventes orgânicos no plasma, dificultam o uso do DDTP na nebulização convencional. No caso da introdução da amostra no plasma por ETV, grande parte de O e S é removida nas etapas de secagem e pirólise, o que minimiza a formação de íons poliatômicos. Assim sendo, em ICP-MS, o uso do DDTP na separação da matriz e/ou pré-concentração do analito é facilitado. Os efeitos decorrentes da introdução de eluentes ácidos no plasma também podem ser minimizados através do emprego da ETV. Como exemplo, cita-se a eliminação da interferência do Cl sobre determinados isótopos (⁶⁷Zn, ⁵⁵Mn, ⁵¹V), quando uma mistura ácida contendo HCl é usada para eluir os complexos de Zn, Mn e V formados com a 8-HQ. Isto é possível porque o Cl é removido antes da introdução dos analitos no plasma.

Tendo-se em vista a facilidade do uso de CH_3OH e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ como eluentes, ligantes que formam complexos neutros ou de baixa polaridade (DDTC, DDTP, entre outros) podem ser mais facilmente empregados em ETV-ICP-MS. Estes ligantes são adequados para a análise de metais de transição e semimetais em amostras do tipo da água do mar, uma vez que não complexam com metais alcalinos e alcalinos terrosos, o que facilita a separação da matriz. Desta forma, na análise de água do mar, quando uma coluna é preenchida com sílica cuja superfície contém grupos C_{18} imobilizados, os complexos metálicos adsorvidos e posteriormente eluídos são os dos elementos de interesse. Devido à alta sensibilidade da técnica ETV-ICP-MS, o fator de enriquecimento (FE) é menos crítico, bem como o consumo de amostra. A velocidade analítica é praticamente determinada pelo programa de temperatura do forno.

Para muitos elementos, a separação da matriz pode ser adequadamente efetuada utilizando-se somente a vaporização eletrotérmica, o que facilita os trabalhos. A separação de matriz para amostras analisadas por ETV-ICP-MS não é comum, uma vez que na maioria dos casos ela não é necessária, porque o tratamento dado à amostra antes da introdução do analito no plasma já é suficiente. Entretanto, para amostras complexas, a separação da matriz feita via vaporização eletrotérmica nem sempre é suficiente, principalmente se o analito estiver presente em baixa concentração e se for susceptível à supressão de sinal, principalmente quando altas temperaturas de pirólise não podem ser empregadas. Como exemplo, citam-se os elementos Pb, Bi, Cd, Zn e Ge em amostras com alto teor salino, onde a quantidade de sais que permanece após o tratamento da amostra na célula de vaporização é ainda suficiente para suprimir totalmente o sinal do analito.

Na análise de amostras em que é feita separação da matriz, cuja concentração do analito é baixa e o analito é um elemento facilmente encontrado na natureza, a separação da matriz em sistemas FIA (análise por injeção em fluxo) acoplados diretamente ao amostrador automático reduz a possibilidade de contaminação.

A análise química por FIA pode ser definida como um processo de automatização de procedimentos analíticos, no qual a amostra sob a forma de solução é introduzida num fluido carregador que a transporta em direção ao

detector, onde a medida é feita continuamente.¹¹² Desde que foi proposta em 1975,¹¹³ esta técnica foi muito desenvolvida,¹¹⁴ sendo que hoje os sistemas FIA são amplamente usados em Química Analítica, para um grande número de finalidades.

Um sistema FIA elementar é constituído basicamente de:

- a) uma unidade de propulsão - tem por finalidade forçar o fluido através do módulo FIA; deve propiciar uma vazão reprodutível, constante e regular. Para fazer a propulsão é, geralmente, usada uma bomba peristáltica com velocidade variável, na faixa de 1 a 100 rpm. De uso menos freqüente são os sistemas que usam gás comprimido, pressão hidrostática (gravidade) e bomba de seringa.
- b) uma unidade de injeção ou inserção - introduz a solução da amostra e/ou reagentes dentro do fluxo carregador. A introdução de volumes variáveis, reprodutíveis e exatos, são as principais características desejadas desta unidade, sendo que uma série de dispositivos são empregados com esta finalidade. Entre os mais utilizados encontram-se as válvulas rotatórias, os injetores-comutadores e as válvulas solenóides. O volume inserido situa-se, geralmente, na faixa de 5 a 500 μL .
- c) uma unidade de transporte e reação - tem a função de interconectar os diferentes elementos do sistema e promover a homogeneização e/ou desenvolver as reações químicas dentro do fluxo carregador. Os tubos conectores mais empregados são de polietileno e politetrafluoretileno (PTFE), com diâmetro interno entre 0,5 a 1,0 mm. Estes tubos, além de transportarem os fluidos, servem como reatores, os quais são usados com diferentes geometrias (lineares, enrolados, em forma de nós, etc.). Esta unidade também inclui o percurso analítico, que é o local entre o ponto de inserção da amostra e o detector. Neste percurso a solução da amostra pode receber o tratamento necessário para a detecção do analito (reações de complexação, separação, diluição, pré-concentração, etc.). Para tal, são introduzidos no percurso analítico câmaras de separação de fases, microcolunas com resinas de troca iônica ou materiais quelantes, membranas de diálise e de difusão gasosa, etc.

d) uma unidade de detecção - esta monitora continuamente o fluido carregador da amostra, fornecendo informação qualitativa e quantitativa. Pequeno volume, baixo nível de ruído, resposta rápida e linear sobre uma larga faixa de concentração, e alta sensibilidade são as principais características desejáveis de um detector (eletroquímico, ótico, entalpimétrico, entre outros) numa análise por injeção em fluxo.

1.8. Vantagens e Aplicações da ETV

Como técnica de introdução da amostra no plasma, a ETV oferece vantagens em relação aos métodos tradicionais, tais como a PN.^{1,2} A ETV proporciona maior eficiência de transporte da amostra e possibilita introduzir no plasma o analito na forma de vapor, o que proporciona maior eficiência de ionização, já que a energia do plasma está totalmente disponível para este processo, contribuindo para a melhoria do LD.⁷²

A possibilidade de remoção de espécies presentes na matriz permite a análise de amostras incompatíveis com o sistema de nebulização, devido às interferências espectrais causadas pela matriz ou pelo próprio solvente. Também elimina interferências não-espectrais decorrentes do alto teor de sólidos totais dissolvidos na solução da amostra, porque somente o vapor seco da mesma vai para o plasma.

A técnica ETV-ICP-MS é também adequada quando o volume de amostra disponível para análise é limitado, como no caso de determinadas amostras biológicas e ambientais. Quando a nebulização pneumática convencional é utilizada, o volume de amostra necessário é da ordem de mL (cerca de 5 mL), enquanto que com a ETV um volume de 10 μ L já pode ser suficiente.

Uma interessante vantagem adicional da técnica ETV-ICP-MS é a possibilidade de análise direta de amostras sólidas, as quais podem ser introduzidas no vaporizador eletrotérmico em forma de suspensão.¹¹⁵⁻¹¹⁸ Esta possibilidade dispensa a etapa de dissolução da amostra, o que diminui a probabilidade de contaminação, além de ampliar o tipo de materiais que podem ser analisados por ICP-MS. A análise de amostras sob forma de suspensão também melhora o LD, já que é mínima a diluição envolvida. Isto é vantajoso,

principalmente, para amostras de natureza biológica que podem conter quantidades extremamente baixas dos analitos.

O preparo destas suspensões pode ser feito através da adição de ácido para extração parcial do analito, digestão e/ou dissolução com reagentes alcalinos (amônia, aminas terciárias + EDTA e TMAH), agentes tixotrópicos (Triton X-100, glicerol, xileno, etc.) para estabilização da suspensão,¹¹⁵ e/ou uso de uma sonda ultrassônica acoplada ao amostrador automático para homogeneização da suspensão no momento da amostragem.^{115,116,120-122} Em ICP-MS, o uso de suspensões é apropriado quando a ETV é utilizada para a introdução da amostra no plasma. Quando a PN é empregada,¹¹⁵ poderá haver entupimento dos cones de amostragem e depósito de material em outras partes do espectrômetro, se procedimentos especiais não forem adotados.

Pelo fato das interferências físicas resultantes da introdução de solventes orgânicos no plasma serem eliminadas com o uso da ETV, a aplicação da técnica de ICP-MS para análise de amostras orgânicas é facilitada.¹²³⁻¹²⁵

Devido à possibilidade de redução dos LDs da técnica de ICP-MS com o uso da ETV e pela possibilidade de remoção do Cl e maior parte do O₂, é possível a determinação de concentrações muito baixas de metais e semi-metais nos mais diversos tipos de amostra geológicas. Dadas as vantagens e possibilidades da técnica de ETV-ICP-MS, o número de trabalhos publicados referentes a aplicações e estudos associados já está em torno de 200.

1.9. Calibração em ICP-MS

A calibração externa pode ser empregada para amostras que não estão sujeitas à interferência de matriz, ou que podem ser bastante diluídas, sendo muitas vezes utilizados padrões internos para a obtenção de resultados mais precisos e exatos. O padrão interno é um elemento cuja concentração não é determinada na análise, sendo adicionado tanto às soluções analíticas e amostra. Este permite correções na resposta do instrumento (isto é, flutuações do sinal devido a parâmetros instrumentais) entre as medidas das soluções, além de corrigir diferenças entre soluções analíticas e amostra, tais como viscosidade e tensão superficial. A correção é feita medindo-se a razão $I_{\text{analito}}/I_{\text{padrão interno}}$, para ajustar o valor da intensidade do sinal (I) final do analito. Assim sendo, a correção é feita

porque o que atinge o analito também atinge o padrão interno, o que compensa os efeitos. Sendo a análise multielementar, mais de um padrão interno pode ser utilizado para melhorar os resultados, visando cobrir toda a faixa de massa que compreende os analitos. Desta forma, a seleção do padrão interno é feita de acordo com os valores m/z de um determinado grupo de elementos (p. ex., 6 a 50 u, 51 a 175 u e 176 a 238 u). Neste caso, um ou mais elementos ausentes na amostra e soluções analíticas são adicionados às mesmas antes da análise. Alguns autores^{1,126} sugerem que na escolha do padrão interno deve ser levado em conta também o PI dos elementos, ou seja, padrão interno e analito devem ter PIs semelhantes, por conseguinte, aproximando as características do analito e padrão interno o máximo possível, visando uma maior eficiência de correção. Entretanto, eles observaram que a massa é o fator de maior importância na escolha adequada do padrão interno, num estudo onde foi monitorado o sinal do Y, em que foi obtido DPR maior que 8 % nas medidas Y/padrão interno, quando a massa do padrão interno se afastava daquela do Y. Os menores DPRs foram obtidos para massas do padrão interno cada vez mais próximas da massa do Y (valores de DPR caindo para próximo de 3 %). Por outro lado, também foi observado que quando a estabilidade do sinal do Y por si só é boa, por exemplo, DPR menor do que 4 %, a melhoria obtida com o uso do padrão interno é mais limitada. Além disso, quando a estabilidade do sinal é ainda melhor, não foi observada nenhuma melhora no DPR da razão Y/padrão interno. O resultado deste estudo sugere que uma análise detalhada deve ser feita quanto à escolha e emprego do padrão interno.

As sensibilidades do analito e padrão interno devem ser semelhantes, ou a relação das mesmas deve ser conhecida e constante. Na escolha do padrão interno deve-se verificar se este já está presente nas soluções analíticas e amostra, já que uma quantidade conhecida e idêntica do padrão interno deve estar presente em todas as soluções (inclusive no branco). Além disso, o padrão interno não deve sofrer interferências espectrais por isótopos dos analitos e espécies poliatômicas, tampouco dar origem a espécies poliatômicas que interfiram nos sinais dos analitos. Uma alternativa é o emprego de um isótopo de um elemento que ocorre naturalmente na amostra (este elemento não é analito), cuja concentração tenha sido previamente determinada. Este último procedimento é adotado quando amostras sólidas são analisadas. Entretanto, independentemente

da maneira como é feita a escolha do padrão interno, a concentração deste não deve ser exageradamente alta por causa da resolução limitada do detector, quanto ao seu tempo morto. De maneira geral, a concentração do padrão interno empregado situa-se entre 10 e 20 $\mu\text{g/L}$. Dois elementos freqüentemente empregados como padrão interno são In e Rh, já que estes possuem massas intermediárias, estão ausentes (ou presentes em baixas concentrações) na maioria das amostras, são quase 100 % ionizados no plasma, não sofrem interferência isobárica, ou são monoisotópicos (Rh), ou possuem um isótopo predominante ($^{115}\text{In} = 95,7 \%$). Outros isótopos recomendados para serem empregados como padrão interno são ^9Be , ^{45}Sc , ^{89}Y , ^{175}Lu e ^{187}Re . Alguns autores^{127,128} sugerem o Ar_2 para ser usado como padrão interno, além de outros íons poliatômicos. Porém, estes são resultantes de diferentes mecanismos de formação e podem ter um comportamento diferente do analito, o que dificulta o uso de íons poliatômicos como padrão interno em análises quantitativas.

A adequabilidade de qualquer padrão interno deve ser testada em cada matriz de interesse para todos os elementos que requerem correção. Quanto à supressão ou aumento de sinal causados por concomitantes da matriz, estes são difíceis de serem corrigidos por padrão interno, pois a supressão ou aumento do sinal dificilmente ocorre em igual extensão para os diferentes elementos presentes numa determinada amostra.¹²⁷ Neste caso, é mais adequado efetuar a calibração por adição de analito. Com este tipo de calibração, bons resultados são obtidos quando os incrementos das quantidades adicionadas são semelhantes à concentração esperada na amostra, sendo que isto deve, então, ser levado em conta quando as adições são feitas.¹²⁷

O método de calibração quantitativa que proporciona os resultados mais exatos e precisos é o que emprega a diluição isotópica (ID).¹ Esta baseia-se na variação da razão isotópica natural de dois isótopos de um elemento de interesse, após a adição de quantidade conhecida de um isótopo enriquecido, sendo ele um dos dois isótopos envolvidos.

As principais vantagens da ID são: a compensação de perdas parciais do analito durante a preparação da amostra, já que tudo o que afeta o isótopo A afeta também o isótopo B, desde que estas perdas ocorram após ter sido estabelecido o equilíbrio do analito na mistura do "spike" com a amostra; é imune a uma grande

variedade de interferências químicas (formação de óxidos, íons poliatômicos e de carga dupla envolvendo o próprio analito, formando espécies com m/z diferente da do analito) e físicas (flutuação do plasma, instabilidade do instrumento e supressão de ionização), já que estes serão cancelados na razão isotópica. A ID permite trabalhar com o padrão interno ideal, pois um dos isótopos do próprio elemento é o padrão interno. Outra vantagem da ID é que, numa análise onde é efetuada a separação da matriz e a pré-concentração do analito, a separação do analito não precisa ser quantitativa. Uma vez estabelecido o equilíbrio químico, a razão isotópica (a qual não irá variar com a perda do analito) define a concentração do elemento na amostra. A ID é especialmente importante na análise de amostras onde são envolvidas várias etapas de preparação e quando existem interferências não-espectrais.^{129,130}

A concentração do elemento (C_x) na amostra pode ser determinada a partir das seguintes relações:^{129,131}

$$R = A_x C_x W_x / B_x C_x W_x \quad (\text{amostra}) \quad (4)$$

A_x = abundância natural do isótopo A

B_x = abundância natural do isótopo B

C_x = concentração do elemento na amostra

W_x = massa, ou volume de amostra

R = razão isotópica

$$R = A_s C_s W_s / B_s C_s W_s \quad (\text{"spike"}) \quad (5)$$

A_s = abundância do isótopo A no "spike"

B_s = abundância do isótopo B no "spike"

C_s = concentração do elemento no "spike"

W_s = massa do "spike"

Após a mistura tem-se,

$$R = (A_x C_x W_x + A_s C_s W_s) / (B_x C_x W_x + B_s C_s W_s) \quad (\text{amostra} + \text{"spike"}) \quad (6)$$

Isolando-se C_x tem-se

$$C_x = C_s W_s (A_s - RB_s) / W_x (RB_x - A_x) \quad (7)$$

Multiplicando-se a equação (7) por um fator K, obtém-se a equação (8), sendo K a razão entre o peso atômico natural do elemento e o seu peso atômico no "spike"

$$C_x = K C_s W_s (A_s - RB_s) / W_x (RB_x - A_x), \quad (8)$$

onde A representa o isótopo de maior abundância natural e B o de menor abundância natural.

Muitas vezes, mesmo não havendo interferência espectral, a razão isotópica natural medida distancia-se do valor verdadeiro, devido ao efeito de discriminação de massa causado pelo efeito espaço-carga, onde um dos isótopos envolvidos, o de maior massa, pode ser mais eficientemente transmitido para o detector do que o isótopo de massa menor.¹³²⁻¹³⁴ Desta forma, o R medido na mistura da amostra com o "spike" deve ser multiplicado por um fator de correção.¹³⁴ Este fator de correção pode ser obtido a partir da medida da razão isotópica natural dos isótopos, empregando-se uma solução de um padrão isotópico certificado (normalmente as abundâncias dos isótopos neste padrão são as naturais). É importante lembrar que as medidas das intensidades dos sinais dos isótopos do padrão isotópico e da amostra adicionada do material enriquecido devem ser feitas sob as mesmas condições do instrumento. Quando as abundâncias dos isótopos do elemento não variam significativamente na natureza, o que é constatado na maioria dos casos, quando um espectrômetro de alta resolução é empregado, o fator de correção pode ser obtido a partir de uma solução analítica, cuja concentração do analito é semelhante àquela na amostra.¹³⁴⁻¹³⁶ O padrão isotópico é normalmente empregado para verificar a razão isotópica real do Pb na amostra, e assim definir o fator de correção, porque este elemento varia isotopicamente na natureza.¹³⁵ Assim, por exemplo, o Pb possui 4 isótopos estáveis: ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb e ²⁰⁸Pb, sendo que três deles originam-se de decaimento radioativo do U e Th. Conseqüentemente, a composição isotópica de uma determinada amostra de mineral é dependente de sua idade geológica e das proporções relativas de Th e U no local. Num mineral, a abundância de ²⁰⁸Pb é normalmente em torno de 52 %, enquanto que a de ²⁰⁶Pb é em torno de 24 %.

Assim, a razão $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ é sempre próxima de 2.¹³⁷ O padrão isotópico é empregado também para avaliar a concentração do elemento no material enriquecido (diluição isotópica reversa),^{138,139} sendo para isto utilizadas soluções analíticas do padrão isotópico. Desta forma, uma alíquota de solução do padrão isotópico é adicionada à solução do material enriquecido, e para calcular a concentração do elemento no material enriquecido, de acordo com a equação (8), o padrão isotópico passa a ser o “spike”, enquanto que o “spike” passa a ser a amostra. O peso atômico do elemento no material enriquecido pode também ser obtido a partir da média ponderal das abundâncias isotópicas, cuja discriminação de massa foi corrigida com o padrão isotópico. Se os isótopos são estáveis, as abundâncias determinadas coincidem com aquelas informadas pelo fabricante. Se forem diferentes, conseqüentemente, as novas abundâncias obtidas é que devem constar na equação (6).¹³⁸ A partir das abundâncias dos isótopos no material enriquecido é possível também calcular o peso atômico do elemento (média ponderal). Se este for diferente do peso atômico natural, isto deve ser levado em conta no cálculo da quantidade de material enriquecido que é adicionado à amostra. Normalmente isto é feito multiplicando-se $C_s W_s$ da equação 1 por um fator K ,^{132,138} onde K é a razão entre o peso atômico natural e o peso atômico do elemento no “spike”, sendo que desta forma é obtida a equação (8).

As principais causas de erro em ID-ICP-MS são: efeito espaço-carga, descalibração do quadrupolo e tempo morto do detector,¹⁴⁰ distribuição irregular dos íons no canal central do plasma,¹⁴¹ interferência espectral sobre um dos isótopos envolvidos,¹³² contaminação e quantidade inadequada de isótopo enriquecido adicionado à amostra.^{133,134,142} Quando o fator de correção for muito diferente da unidade, possivelmente, um ou mais destes fatores podem estar influenciando significativamente. Portanto, antes de adicionar o material enriquecido, a amostra deve ser previamente analisada para verificar possíveis interferências espectrais (verificando se a razão medida não se distancia significativamente da razão isotópica natural) e também para estimar a quantidade apropriada de material enriquecido que deve ser adicionado à mesma.^{130,132-134}

A quantidade de material enriquecido a ser adicionado à amostra pode ser calculada a partir da equação (1), isolando-se o termo $W_s C_s$ e substituindo-se o termo C_x pela concentração medida na análise prévia da amostra, a qual sempre

deve ser conduzida antes da adição do “spike”, a menos que já se conheça a concentração do analito na amostra. Sempre que possível, deve-se adicionar uma quantidade de material de modo que a nova razão isotópica seja próxima de 1. A aproximação das intensidades dos sinais dos dois isótopos envolvidos ($R = 1$) possibilita a obtenção de bons resultados porque a propagação de erro é menor.^{133,134} Por outro lado, quando a concentração do analito na amostra é próxima do LD, a nova razão isotópica A/B deve estar entre 3 e 10 para diminuir a imprecisão devida ao ruído.¹²⁹ Aproximar as intensidades dos sinais dos dois isótopos envolvidos minimiza erros devido a contagens estatísticas dos íons que chegam ao detector¹³⁵, ou seja, a imprecisão das medidas aumenta quando a quantidade de íons que chega ao detector diminui. Além disso, a exatidão dos resultados requer que a nova razão isotópica seja significativamente diferente, tanto da natural quanto da do “spike”. Para tornar possível a aproximação das contagens é, portanto, necessário que entre os dois isótopos medidos, o isótopo enriquecido seja o de menor abundância natural.

Por outro lado, a correção da taxa de contagem, necessária para compensar o efeito do “tempo morto” do detector, passa a ser mais crítica quando ultrapassa 10^6 contagens por segundo (cps).^{134,135,143} Porém, na maioria dos casos, isto pode ser resolvido diluindo-se a solução da amostra.

Os isótopos enriquecidos devem ser adicionados à amostra, sempre que possível, ainda na primeira etapa de preparação da mesma. Isto deve ser feito para haver equilíbrio químico e físico entre a amostra e o material enriquecido antes da medição, evitar erros devido a perdas e tornar a forma química do analito e “spike” a mais semelhante possível.^{129,132} Todos estes fatores podem ser contornados quando a amostra é digerida e o material enriquecido é adicionado antes da digestão. Porém, quando não é feita digestão, a amostra e o material enriquecido devem ser rigorosamente misturados e deixados em contato por algumas horas.^{144,145} Assim sendo, a diluição isotópica é mais difícil de ser empregada para amostras sólidas,¹²⁹ devido à dificuldade de serem obtidos boa mistura e equilíbrio químico. Entretanto, se a amostra estiver sob a forma de suspensão e se a mistura do “spike” com a amostra for feita adequadamente, bons resultados podem ser obtidos, quando a amostra é introduzida no plasma através da ETV.¹⁴³

Entre todos os fatores que levam a resultados inexatos e imprecisos, os mais sérios são as interferências provocadas pelo efeito espaço-carga e as espectrais, sendo que a extensão das mesmas é dependente do tipo de instrumento e amostra analisada. Entretanto, as interferências espectrais, em alguns casos, podem ser corrigidas através de equações matemáticas elementares. Este procedimento foi adotado, por exemplo, para corrigir a interferência do ^{204}Hg sobre o ^{204}Pb .¹⁴⁷ Quando houver contaminação, a correção pode ser feita com o branco, isto se a contaminação não for alta. Em ambos os casos, a correção só é possível se a razão analito/espécie interferente for suficientemente alta. Assim sendo, um branco deve sempre ser conduzido durante as etapas de preparação da amostra,^{134,135,138,148} sendo que resultados exatos e precisos são obtidos quando a intensidade do sinal do analito no branco for em torno de 1% da intensidade do sinal do analito na amostra.¹³² Quando as intensidades dos sinais dos isótopos envolvidos forem muito baixas (contagens quase ao nível do branco) e a matriz for complexa, a composição do branco passa a ser crítica. Isto porque pode ocorrer supressão de sinal do analito na solução da amostra, diferentemente do que ocorre com o analito na solução do branco, fazendo com que o sinal do analito no branco seja proporcionalmente maior do que o sinal do analito na amostra. Neste caso, o branco deveria ser a solução da própria matriz e, evidentemente, sem a presença do analito. Como isto é, praticamente, quase impossível, o procedimento analítico mais correto é não descontar a intensidade do sinal do analito no branco da intensidade do sinal do analito na amostra. Mas neste caso, a descontaminação do sistema de introdução da amostra, espectrômetro e vidraria deve ser rigorosa.

2. PROPQSTA DE TRABALHO

Tendo-se em vista que várias interferências são observadas na técnica de ICP-MS empregando espectrômetro de massa de baixa resolução, principalmente quando a PN é o sistema de introdução da amostra no plasma, é feito um estudo das interferências provocadas por Ca, Mg, K, Na, Cl, S e P (elementos quase sempre abundantemente presentes em amostras biológicas e ambientais). Buscando minimizar estas interferências, soluções sintéticas contendo os mesmos interferentes são também introduzidas no plasma por ETV. A partir dos dados obtidos com o emprego da ETV, é proposta a determinação da concentração de diversos elementos traço presentes na água do mar, por ETV-ICP-MS. Para tal, diversos modificadores químicos são testados (NH_4NO_3 ou HNO_3 para auxiliar a remoção da matriz, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ para a fixação de elementos voláteis no tubo de grafite e NH_4F ou $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ para minimizar a formação de compostos refratários por alguns elementos), além do ajuste de matriz (com água do mar sintética, ou água do mar purificada em coluna preenchida com 8-HQ, ou NaCl). Quando é possível fazer o ajuste da matriz, a calibração externa é utilizada; caso contrário a calibração é por adição de analito. A análise da água do mar somente é feita por PN-ICP-MS para a comparação de alguns resultados, quando a amostra pode ser adequadamente diluída.

Para a determinação de elementos voláteis na água do mar, cuja supressão de sinal é ainda intensa quando a ETV é empregada, ou a concentração do analito é muito baixa, é feita a separação da matriz e a pré-concentração do analito. Para isto, é proposto o desenvolvimento de um sistema FIA acoplado diretamente ao pipetador do amostrador automático do vaporizador eletrotérmico, utilizando coluna contendo C_{18} imobilizado sobre sílica, para a sorção dos complexos formados com DDTP e posterior eluição com CH_3OH . O sistema FIA acoplado ao ETV elimina as interferências provocadas pelos solventes orgânicos (CH_3OH ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) usados como eluente, quando estes são introduzidos diretamente no plasma através da PN, além de minimizar as interferências provocadas pelo próprio DDTP (principalmente as causadas por P e S). Este ligante é utilizado devido a sua boa estabilidade frente a soluções ácidas e complexação em ampla

faixa de acidez, o que torna desnecessário o uso de soluções tampão para o ajuste de pH.

Dadas às diversas vantagens com relação ao preparo das amostras e melhoria dos LDs de muitos analitos, quando as mesmas são analisadas sob a forma de suspensão, e à possibilidade de análise de suspensões por ETV-ICP-MS, propõe-se ainda a análise de diversos materiais biológicos (tecidos animais e vegetais) sob a forma de suspensão em hidróxido de tetrametilamônio (TMAH). A suspensão é obtida pela mistura de pequenas quantidades de amostra e de TMAH. Neste caso são utilizados tubos de grafite recobertos com Ir (ou solução de Ir, este purificado *in situ*) e Pd como modificadores químicos. O Ir é usado preferencialmente para aqueles elementos cujo branco é elevado na presença de Pd. A medida da concentração do analito é feita através de calibração externa, ou adição de analito, ou ID.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Perkin Elmer-Sciex ELAN 6000, equipado com vaporizador eletrotérmico HGA-600 MS e amostrador automático AS-60, foi usado durante todo o trabalho. Ao amostrador automático a sonda ultrassônica USS-100 da Sonics & Materials Inc.-Perkin Elmer foi acoplada. Para introduzir a amostra no plasma através da PN foram utilizados nebulizador do tipo "cross-flow", câmara de nebulização do tipo Scott e bomba peristáltica Gilson. As condições de operação do ELAN 6000 e HGA 600 MS estão mostradas nas Tabelas 2 e 3. O *software* utilizado foi desenvolvido pelo fabricante, especificamente para o ELAN 6000 e seus acessórios. O interfaceamento do ETV (HGA-600 MS) com o ICP é feito através de tubo de PTFE, com 100 cm de comprimento e diâmetro interno de 0,6 cm. Durante as etapas de secagem e pirólise, a vazão de Ar (como gás interno) foi mantida a 0,3 L/min para remover os vapores da matriz da amostra, através do orifício de introdução da mesma no tubo de grafite. Cinco segundos antes do final da etapa de resfriamento (etapa 5 da Tabela 3), uma ponteira de grafite é pneumaticamente acionada para fechar o orifício de introdução da amostra do tubo de grafite. Na etapa de vaporização, o fluxo do gás carreador (0,9 L/min), somado ao fluxo de gás interno do forno (0,0 a 0,3 L/min), é direcionado no sentido de conduzir o vapor da amostra formado no tubo de grafite, para o ICP-MS. Todos os experimentos foram conduzidos utilizando-se tubos de grafite recobertos piroliticamente e ponteira de grafite comum. Foi utilizado Ar (White Martins) com pureza mínima de 99,996 %.

A otimização dos parâmetros do plasma é feita através do ajuste da vazão do gás nebulizador e alinhamento do espectrômetro de massa em relação à tocha (ajuste x-y) em função de se obter a máxima produção de íons M^+ e mínima de M^{++} , MO^+ e sinal de fundo (m/z 220), usando-se a PN. A vazão do gás carreador utilizado em ETV-ICP-MS foi otimizada com relação às máximas intensidades dos sinais dos analitos.

A água utilizada foi purificada por destilação e posterior desionização através de sistema Milli-Q da Millipore (resistividade de 18,2 $M\Omega$.cm).

Os reagentes HCl (Merck), CH₃OH (Merck) e HNO₃ (Carlo Erba), de grau analítico, foram bidestilados em destilador de quartzo ("sub-boiling") antes do uso.

No estudo referente à água do mar, como materiais de referência foram utilizadas as amostras de água do mar CASS-3 e NASS-4, provenientes do Oceano Atlântico do Canadá, adquiridas do National Research Council of Canada (NRCC). A amostra CASS-3 foi coletada na costa e a NASS-4 em mar aberto. Ambas as amostras certificadas foram adquiridas já acidificadas a pH 1,6. As amostras de água do mar assim acidificadas e mantidas em geladeira são estáveis por um período superior a dois anos.

As amostras coletadas no litoral do sul do Brasil foram acidificadas a pH próximo de 2,0 no momento da coleta. Estas amostras foram coletadas na costa (superficialmente), sendo posteriormente mantidas em geladeira (da mesma forma que as amostras certificadas). Foram utilizados frascos de PTFE e polietileno, ambos deixados em contato com HNO₃ concentrado durante 30 dias, e posteriormente lavados exaustivamente com água desionizada e secados à temperatura ambiente. Posteriormente, foram enchidos com água destilada e desionizada e deixados em repouso durante uma semana. Em seguida foi medida a concentração dos analitos na água contida nos frascos, por ETV-ICP-MS, para comprovar a eficiência da limpeza dos frascos. Após isto, os frascos foram esvaziados e novamente secados à temperatura ambiente (emborcados).

Para a digestão das amostras biológicas foi utilizado o forno de microondas da Milestone (MLS 1200 MEGA), munido de frascos de quartzo. As condições de dissolução da amostra são citadas adiante.

Tabela 2. Condições de operação e parâmetros de aquisição de dados.

Potência RF	1000 W
Vazões do gás: <i>principal</i>	15 L/min
<i>auxiliar</i>	1,2 L/min
<i>nebulizador</i>	1,0 L/min
<i>carreador (ETV)</i>	0,90 L/min
Cone de amostragem e “skimmer”	Pt
Unidade de medida: <i>PN</i>	cps (contagens por segundo)
<i>ETV</i>	contagens (integração da área)
Dwell time: <i>PN</i>	25 ms
<i>ETV</i>	25-100 ms
Resolução	0,7 u a 10 % da altura do pico
<i>m/z</i> monitorado/ciclo de medida (<i>ETV</i>)	2-8
Modo de leitura	“Peak Hopping”
Leituras/replicata: <i>PN</i>	3
<i>ETV</i>	50-100
Varredura/leitura: <i>PN</i>	3-6
<i>ETV</i>	1
“Auto Lens”	“On”

Tabela 3. Programa de temperatura e tempo do HGA-600 MS.

Etapa	T (°C)	t_r (s)	t_{per} (s)	Gás (mL/min)
1. Secagem	90	5	20	300
2. Secagem	150	40	10	300
3. Secagem	200	10	10	300
4. Pirólise	200-1500	30-40	15-35	300
5. Resfriamento	20-100	5-10	12	100
6. Vaporização	1000-2750	0,0 -1,0	6-10	0-300*
7. Limpeza	2650	2	3	300
8. Resfriamento	20	5	20	300

t_r = tempo de rampa; t_{per} = tempo de permanência; * = leitura nesta etapa

3.1. Análise Direta da Água do Mar

3.1.1. Determinação de Ti, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, Ni, As, Se e V

Foram utilizadas soluções analíticas multielementares estoque a 10 mg/L (SPEX) ou preparadas a partir de reagentes de elevada pureza da SPEX. Soluções analíticas na faixa de 0,0 a 60,0 µg/L foram preparadas diariamente em HNO₃ 2 % (v/v), a partir da diluição das soluções estoque.

Foram preparadas soluções sintéticas dos interferentes em HNO₃ 2 % (v/v), contendo Na, Cl, NaCl, K, Ca, P, S e Mg na faixa de 10 a 2000 mg/L. Estas soluções foram obtidas a partir de HCl concentrado, NaOH e NaCl (Merck - p.a.), K₂CO₃, CaCO₃, Mg metálico, (NH₄)₂SO₄ e NH₄H₂PO₄ (SPEX, de elevada pureza).

Soluções de Pd(NO₃)₂ 0,01 %, NH₄NO₃ 1 % e HNO₃ 5 % (v/v) foram usadas como modificadores químicos. As soluções de Pd(NO₃)₂ foram obtidas a partir da diluição de solução estoque de 1,0 g/L (Merck) em HNO₃ 1 % (v/v). A solução de NH₄NO₃ foi preparada por diluição do produto obtido a partir de reação entre NH₄OH (*Suprapur* - Merck) e HCl.¹⁴⁹ Como carreador físico do analito, foi utilizada a amostra de água do mar NASS-4 diluída 400 vezes em HNO₃ 1% (v/v), no estudo dos interferentes por ETV-ICP-MS.

A água do mar utilizada para a correção de matriz foi coletada na costa do Oceano Atlântico - Florianópolis - SC - Brasil, sendo posteriormente filtrada através de sistema MILLIPORE™ (filtro com porosidade de 0,45 µm). A água do mar filtrada (pH próximo de 8) foi passada através de uma minicoluna (0,5 cm de comprimento x 0,2 cm de diâmetro interno) empacotada com 8-HQ imobilizada sobre sílica⁷³ (fornecida pelo NRCC), para a remoção dos metais. Para tal, foi utilizada uma bomba peristáltica (ISMATEC), com vazão de 0,5 mL/min, sendo que a mesma alíquota da amostra foi passada na coluna várias vezes, até a estabilização do sinal dos isótopos medidos por ETV-ICP-MS. Após cada passagem da água do mar (aproximadamente 2 mL), a coluna foi lavada com uma solução contendo HCl 2 M + HNO₃ 0,8 M, posteriormente com água destilada e em seguida foi passado ar para remover a solução contida no volume intersticial da coluna e na linha. O processo foi repetido várias vezes (em torno de 5), sendo o sinal dos analitos na água do mar purificada monitorados por ETV-ICP-MS, até a estabilização do seus sinais.

Inicialmente foram medidos os sinais referentes às massas (m/z) 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 72, 75, 77, 82, 94, 95, 96 e 97 [correspondentes aos isótopos ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti , ^{50}Ti (^{50}Cr), ^{51}V , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Fe (^{54}Cr), ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{58}Ni , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{62}Ni , ^{63}Cu , ^{64}Zn , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn , ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{75}As , ^{77}Se , ^{82}Se , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo e ^{97}Mo , respectivamente], para quantificar as intensidades das espécies poliatômicas formadas a partir do Na, Cl, S, P, Ca, K, e Mg, entre outros efeitos. Para tal, foi utilizada a PN como meio de introdução da amostra no plasma. A quantificação foi feita comparando-se as intensidades dos sinais das espécies poliatômicas, com curvas analíticas obtidas na faixa de 5,0 a 60 $\mu\text{g/L}$ dos isótopos acima citados, procedendo-se de duas formas: (1) medindo-se a concentração aparente quando somente a solução contendo o interferente era introduzida no plasma e (2) quando a espécie interferente era adicionada a uma solução cuja concentração do analito era conhecida. As interferências poliatômicas também foram avaliadas pelas intensidades dos seus sinais (frequência de contagens de íons).

Uma vez comprovadas e quantificadas as interferências ocasionadas pelos interferentes na PN, passou-se a empregar a ETV para introduzir a amostra no plasma, com o objetivo de eliminar as interferências observadas. Para tal, 20 μL de solução analítica foram introduzidos diretamente no tubo de grafite, ou 20 μL de solução sintética contendo o interferente, seguidos de 10 μL de solução de modificador químico (quando este foi empregado).

Para comprovar a eficiência quanto à eliminação das interferências por ETV-ICP-MS, analisaram-se amostras de água do mar certificadas. Desta forma, 10 μL de solução analítica foram introduzidos no tubo de grafite, seguidos de 10 μL de água do mar purificada ou amostra e de 10 μL de solução de NH_4NO_3 1 %, para a obtenção das curvas analíticas. Para as amostras, 10 μL de HNO_3 1 % (v/v), seguidos de 10 μL de água do mar e de 10 μL de solução de NH_4NO_3 1 % foram introduzidos no tubo de grafite. Quando foi empregado HNO_3 5 % (v/v) como modificador químico, este foi adicionado diretamente à água do mar, a partir de HNO_3 concentrado. Para medir as intensidades dos sinais dos isótopos ^{75}As e ^{77}Se , a água do mar foi diluída 1 + 3 com solução de HNO_3 5 % (v/v), sendo utilizados ainda 10 μL de solução de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 % em HNO_3 1 % (v/v). Foram obtidas curvas analíticas na faixa de 0,5 a 15 $\mu\text{g/L}$, por adição de analito para As e

Se e calibração externa para os demais elementos, sendo que neste caso foi adicionada água do mar purificada à curva analítica. Tendo-se em vista à elevada supressão de sinal do Zn e Ge, não foram obtidas curvas analíticas para estes elementos. A temperatura de pirólise empregada para As e Se foi 1200 °C e para os demais elementos foi 1300 °C; a temperatura de vaporização foi 2200 °C para Zn, As, Ge e Se, enquanto que para os demais elementos foi 2400 °C.

3.1.2. Determinação de Mo, U e B

O programa de forno utilizado é o mostrado na Tabela 3, onde a etapa de limpeza foi empregada somente quando a temperatura de vaporização foi inferior a 2650°C. As temperaturas de pirólise e vaporização foram 1400°C e 2750°C para a determinação de Mo; para U foram 1200°C e 2400°C; para B foram, 1200 °C e 2000 °C, respectivamente.

Na determinação de Mo e U, 10 µL de amostra ou solução analítica [0,05; 0,10; 0,15 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 µg/L em meio HNO₃ 1% (v/v)], foram introduzidos no tubo de grafite juntamente com 5 µL de solução de NaCl (600, 1500, 3000, ou 20000 mg/L), quando este foi utilizado. Após a introdução destas soluções no tubo de grafite, o programa da Tabela 3 foi utilizado até a etapa 4. Posteriormente, 5 µL (para Mo) ou 10 µL (para U) de solução de NH₄F a 2,5 % foram também introduzidos no tubo, e o programa da Tabela 3 foi utilizado da etapa 5 até o final.

Para a determinação de Mo foi utilizada a calibração externa, sendo o ajuste de matriz feito pela introdução de 5 µL de solução de NaCl 20000 mg/L no tubo de grafite, para soluções analíticas e amostras. Para a determinação de B na água do mar, foi também utilizada a calibração externa, sendo que 8 µL de C₆H₁₂O₆ 3 % + 10 µL de água do mar sintética (diluída 100 vezes) foram introduzidos no tubo de grafite, seguidos de 20 µL de solução analítica (10, 20, 30 e 40 µg/L) ou amostra. As amostras de água do mar foram diluídas com solução HNO₃ 1 % (v/v): 1 + 19 para a determinação de Mo e U, e 1 + 99 para a determinação de B.

No preparo das soluções dos reagentes e soluções analíticas foram utilizados NH₄F (Merck), NaCl (Merck) e C₆H₁₂O₆ (VETEC), todos de grau analítico, HNO₃ diluído a 1 % (v/v) em água, e solução analítica multielementar

estoque a 10 mg/L (ICP - IV da Merck). A água do mar sintética foi preparada a partir da dissolução de reagentes da SPEX (0,127 g de Mg metálico + 2,4340 g de Na_2CO_3 + 1,8457 g de K_2CO_3 + 0,1023 g de CaCO_3 + 0,363 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 6,2 mL de HCl concentrado) em HNO_3 1 % (v/v), para um volume final de 100 mL de solução [em HNO_3 1 % (v/v)].

3.2. Análise da Água do Mar com Separação de Matriz

3.2.1. Sistema FIA

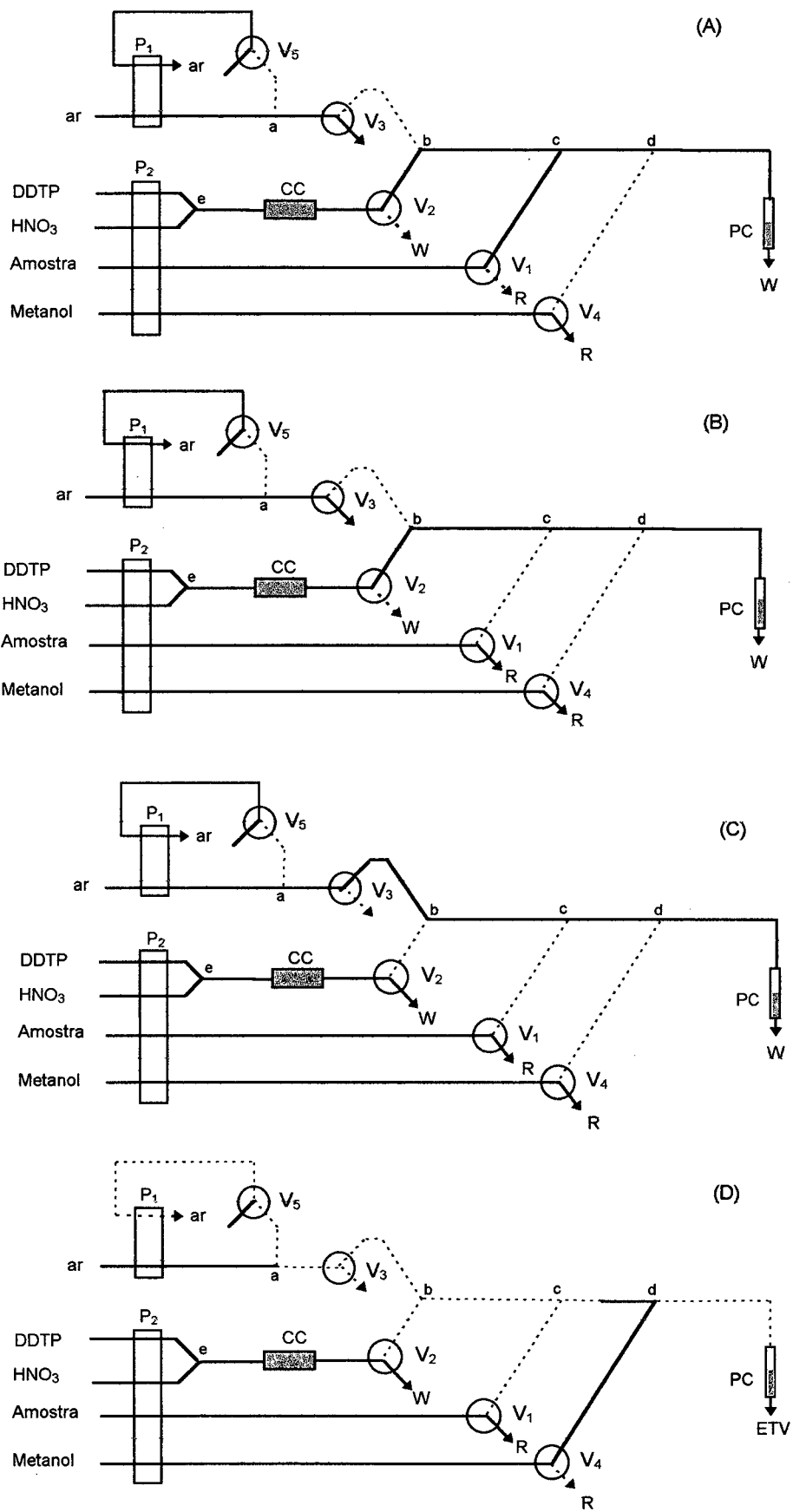
O sistema FIA utilizado é mostrado na Fig. 8, o qual é constituído basicamente de 5 válvulas solenóides de três vias (Cole Parmer - PTFE solenoid valves - Cat. no. 01367-72), duas bombas peristálticas de quatro canais com velocidade variável (Ismatec = P_1 e Gilson = P_2), munidas com tubos de Tygon. Todas as conexões do sistema são feitas com tubos de PTFE com 0,8 mm de diâmetro interno. A coluna para separação/pré-concentração (PC) é construída a partir de um tubo de polietileno com diâmetro interno de 2 mm e 25 mm de comprimento. Esta coluna é adaptada ao braço do amostrador automático (AS-60) do vaporizador eletrotérmico. Apenas uma porção de 10 mm de comprimento desta coluna (equivalendo a um volume de 25 μl) é preenchida com o material sorvente (sílica- C_{18}). Uma outra coluna (CC), semelhante à coluna de pré-concentração, porém de 5 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento, também preenchida com C_{18} , é usada para a purificação do DDTP em linha. Esta última coluna é lavada com CH_3OH após 4 h de uso contínuo, para a remoção dos complexos de DDTP (e do próprio DDTP) sorvidos. Todo o processo de separação/pré-concentração e introdução do eluato no forno de grafite é feito em linha.

O sistema FIA é gerenciado por um microcomputador pessoal com o programa escrito em *visual basic*. Um circuito eletrônico (contendo um circuito integrado ULN-2004A), o qual foi construído no próprio laboratório, é empregado para o acionamento das válvulas solenóides.

Na Tabela 4 estão resumidos os detalhes da sequência de operação do sistema FIA. Um ciclo completo de separação/pré-concentração compreende as seguintes etapas:

- 1) Pré-condicionamento da coluna [Fig. 8(A)]: a válvula V_2 é acionada para conduzir a solução de DDTP até a coluna de pré-concentração. No início de cada ciclo, uma pequena fração da solução do ligante lava a linha do percurso analítico. O tempo desta etapa deve ser suficiente para que a solução de DDTP vá além do ponto de confluência com a amostra (em c).
- 2) Pré-concentração [Fig. 8(A)]: além da válvula V_2 (acionada na etapa 1) a válvula V_1 é também acionada, misturando a amostra com o DDTP (a partir de c). O complexo fica retido na coluna PC e o efluente é descartado (em W). No final desta etapa a válvula V_1 é desligada, enquanto a V_2 permanece ligada.
- 3) Lavagem da coluna [Fig. 8(B)]: a lavagem do volume intersticial da coluna e da própria linha, para a remoção da matriz da amostra, é feita com a mesma solução de DDTP utilizada na pré-concentração, utilizando-se a válvula V_2 .
- 4) Remoção da solução [Fig. 8(C)]: é feita com ar, bombeado através da válvula V_3 . Nesta etapa há um pequeno intervalo de tempo onde ocorre parada do ciclo (entre 102^o e 105^o s do ciclo), entre as etapas 3 e 4, para evitar a formação de bolhas de ar no sistema.
- 5) Eluição [Fig. 8(D) e 8(D')]: é feita com metanol através do acionamento da válvula V_4 . O acionamento das válvulas V_3 (esta permaneceu ligada desde a etapa anterior) e V_5 durante um curto período de tempo (2 s) faz com que a primeira fração do metanol flua em sentido oposto à coluna de pré-concentração (PC), mostrado pela linha cheia entre os pontos (c) e (d) da Fig. 8(D). Isto é possível porque a vazão do ar que passa pela válvula V_5 é maior do que a de V_3 . A válvula V_4 permanece ligada até que o eluato seja dispensado no tubo de grafite. O volume exato do eluente é definido, quando se desliga V_4 , liga-se V_3 durante 5 s e V_5 por 6 s (esta no momento em que V_3 está ligada).

Após a eluição, o braço do amostrador automático volta para a posição de repouso e um novo ciclo de separação/pré-concentração se inicia.



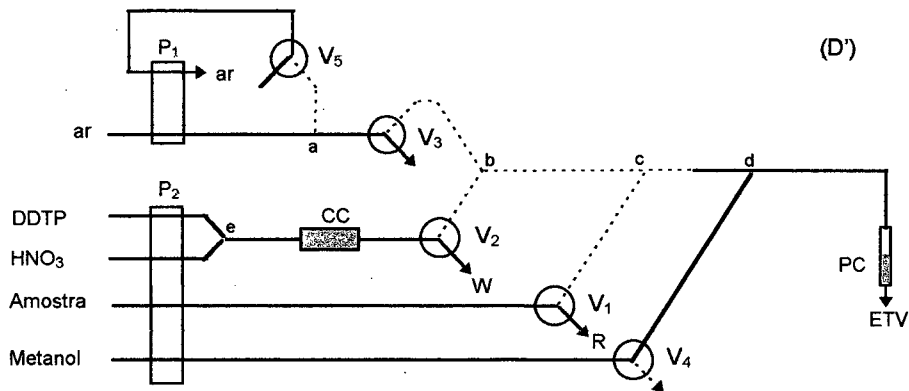


Figura 8. Diagrama do sistema FIA. As linhas cheias representam as situações onde fluem as soluções ou ar no sentido da coluna de pré-concentração, exceto em (D), onde a linha tracejada que começa entre os pontos c e d e que vai para a válvula V₅ indica a direção do fluxo de ar que está aspirando o metanol; P₁ e P₂: bomba peristáltica, PC: coluna de pré-concentração, CC: coluna de purificação, V₁,...V₅: válvulas solenóides, R: reciclo, W: descarte, a,b,c,d,e: pontos de confluência.

Tabela 4. Sequência de operação, tempo de duração das etapas e vazões das soluções do sistema FIA.

Etapa	Figura	Tempo (s)	Válvula ligada	Solução/ar	Vazão, mL/min	Função
1	8(A)	12	V ₂	DDTP	1,2	Lavagem
2	8(A)	60	V ₁ , V ₂	DDTP	1,2	Pré-concentração
				Amostra	2,3	
3	8(B)	30	V ₂	DDTP	1,2	Lavagem
4	8(C)	26	V ₃	Ar	-	Remoção da solução da linha
5	8(D)	2	V ₃ , V ₅	Ar	-	Sucção da 1 ^a
			V ₄	Metanol	2,0	fração do metanol
6	8(D')	12	V ₄	Metanol	2,0	Eluição
7	8(D')	3	V ₃ , V ₅	Ar		Fim da eluição

3.2.2. Materiais e Reagentes

Foi preparada uma solução de DDTP (grau analítico da Aldrich) a 1,0 %, em água. Posteriormente esta solução foi adequadamente diluída e purificada em linha, após mistura com HNO₃ a 4 % (v/v) e passagem através de uma coluna contendo sílica-C₁₈ (coluna CC, Fig. 8).

Soluções estoque a 10 mg/L de cada analito foram preparadas a partir de reagentes da SPEX de elevada pureza [em HNO₃ 2 % (v/v)], com exceção do As(III), Se(IV) e Au. Estas foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico da Merck (As₂O₃ e Na₂SeO₄) e de alta pureza da SPEX (Au), em HCl 2 % (v/v). A partir destas soluções estoque, foram preparadas soluções multielementares intermediárias (10 a 300 µg/L) de Pb, Cd, Bi, Cu, Tl e Ag em HNO₃ 1 % (v/v), e As (III), Se(IV) e Au em HCl 1% (v/v). A partir destas últimas, soluções analíticas na faixa de 0,001 a 4,5 µg/L foram preparadas em HNO₃ 3 % (v/v), imediatamente antes da pré-concentração. As soluções de Au para a obtenção de curvas analíticas foram preparadas em HCl 2 % (v/v), a partir da diluição de solução estoque de Au a 10 mg/L (SPEX) em HCl 10 % (v/v). Soluções analíticas de Se (IV) foram também preparadas em em HCl 1 % (v/v). Isto foi feito para medir a concentração deste analito na água do mar, já que em meio HNO₃ 1 % (v/v) os valores obtidos não foram concordantes com os certificados. As concentrações de DDTP foram 0,7 % para Cd, Tl, As, Se, Pb, Bi e Cu; 0,2 % para Ag e Au. Quando foi utilizado HCl 1 % (v/v) para medir a concentração de Se(IV), a concentração de DDTP foi 0,2 %.

Antes da análise, as amostras de água do mar foram acidificadas sob as mesmas condições das soluções analíticas. Para o teste de recuperação, 50 mL de água do mar foram também adicionados de 2,5 ng de Se e Pb; 5,0 ng de Tl e Cd; 7,5 ng de As e Cu e 0,5 ng de Bi.

A vidraria utilizada foi deixada em contato com HNO₃ concentrado durante uma semana e posteriormente enxaguada exaustivamente com água desionizada. As soluções analíticas e reagentes foram preparados diariamente, enquanto que a solução multielementar intermediária foi preparada semanalmente.

Foram empregadas temperaturas de pirólise de 300 ° C e vaporização de 2400 ° C, e demais condições mostradas nas Tabelas 2 e 3.

3.3. Análise de Suspensões

3.3.1. Calibração Externa e Adição de Analito

Foram utilizadas soluções estoque intermediárias de 100 e 1000 µg/L de Sb e Sn em HCl 10 (v/v), a partir de solução multielementar a 10 mg/L da SPEX. Da mesma forma, soluções estoque intermediárias de Cr, V, Mn, Ni, Cu, As, Se, Cd, Te, Pb e Bi em HNO₃ 1 % (v/v) foram preparadas a partir de solução multielementar a 10 mg/L (SPEX). Também foram preparadas soluções monoelementares a 10 mg/L destes elementos a partir de reagentes da SPEX, utilizando as mesmas concentrações e os mesmo ácidos acima descritos. Curvas analíticas de 0,25 a 8,0 µg/L dos analitos foram preparadas em água, a partir das soluções intermediárias de 100 e 1000 µg/L. A mesma quantidade de TMAH presente na amostra foi adicionada às soluções analíticas pelo amostrador automático, diretamente no tubo de grafite. Para o preparo das amostras foi utilizada solução de TMAH a 25 % (m/v) em água (Riedel-deHaën), utilizando-se alíquotas de 10 a 200 µL do reagente. Um branco do reagente foi preparado para a amostra, em cada caso. Os modificadores químicos utilizados foram solução de Pd 0,01 % em HNO₃ 1 % (v/v) e Ir 0,09 % em HNO₃ 1 % (v/v) + HCl 1 % (v/v). As soluções dos modificadores químicos foram preparadas a partir da diluição das soluções estoque de Pd a 1 % (Merck) e por dissolução de IrCl₃ (Aldrich) em mistura HNO₃ + HCl na proporção de 1:1. O Ir foi purificado *in situ* a 2300 °C, ou o tubo de grafite foi parcialmente recoberto com o modificador (0,3 mg do Ir) através da adição de sucessivas alíquotas da solução do mesmo no tubo de grafite. Cada alíquota foi secada, submetida a uma temperatura de pirólise de 1000 °C e vaporização a 2300 °C⁸² (etapas 1, 2, 4 e 6 do programa de tempo e temperatura da Tabela 3).

Os materiais certificados foram dissolvidos em frascos de polipropileno, com capacidade para 15 mL, adequadamente limpos. A quantidade de amostra utilizada na análise foi 20 a 100 mg, para um volume final de suspensão ou solução de 10 mL. Os volumes de solução de TMAH a 25 % adicionados à amostra foram de 10 a 200 µL. Tanto para as amostras como para as curvas analíticas, o volume de suspensão ou solução dispensado no tubo de grafite foi sempre 20 µL, enquanto que os volumes dos modificadores químicos foram 20 µL.

de solução de Pd, ou 10 µL de solução de Ir (este quando não foi utilizado tubo recoberto com Ir).

Foram analisados os materiais de referência Oyster Tissue (SRM 1566a), Orchard Leaves (SRM 1571), Bovine Muscle Powder (RM 8414) e Whole Egg Powder (RM 8415), ambos do National Institute of Standard and Technology (NIST).

A temperatura de pirólise para Ag, Ni, Cr, Co, Mn, V, Se, Te e As foi 1200 °C; para Cd, 800 °C; para Sn, Sb e Pb 1300 °C. A temperatura de vaporização de V, Mn, Co, Cr, Ni e Cu foi 2300 °C, enquanto que para os demais analitos esta foi 2000 °C e 2200 °C. Para a determinação de Sn, Sb e Pb foram utilizados tubos de grafite recobertos parcialmente com Ir, ou o modificador foi purificado *in situ*, enquanto que para os demais elementos foi utilizado Pd a 0,01 % como carreador e modificador. Estas condições foram utilizadas para todas as amostras (exceto na determinação do Mn, Cr, Co e V na amostra "Whole Egg Powder", quando a temperatura de pirólise foi 1300 °C). As demais condições do programa de temperatura do HGA 600 são mostradas na Tabela 3.

3.3.2. Diluição Isotópica

Foram analisados os materiais de referência Bovine Liver - NBS (National Bureau of Standard and Technology, atual NIST) 1577a e Dog Fish Muscle - DORM 1- NRCC (National Research Council of Canada).

Para o preparo das suspensões e análise da amostra "Bovine Liver" foram adicionados 200 µL de solução de TMAH a 25 % (Riedel-deHaën) + 3 ng de Pb ($^{206}\text{Pb} = 99,8 \%$) + 2 ng de Cd ($^{112}\text{Cd} = 99,1 \%$) + 1,5 ng de Tl ($^{203}\text{Tl} = 96,3 \%$) + 2 ng de Ag ($^{109}\text{Ag} = 99,2 \%$) + 0,3 ng de Hg ($^{198}\text{Hg} = 92,7 \%$) a 100 mg de amostra, e o volume completado a 5 mL, num frasco de polipropileno de 15 mL (descontaminado) graduado e com tampa rosqueável. A quantidade de amostra de "Dog Fish" foi 1000 mg, sendo adicionados à mesma 900 µL de TMAH + 100 ng de Pb ($^{206}\text{Pb} = 99,8 \%$) + 5 ng de Cd ($^{112}\text{Cd} = 99,1 \%$) + 100 ng de Tl ($^{203}\text{Tl} = 96,3 \%$) + 20 ng de Ag ($^{109}\text{Ag} = 99,2 \%$) + 300 ng de Hg ($^{198}\text{Hg} = 92,7 \%$), e o volume final completado a 15 mL. Foram preparados dois brancos, dois padrões (amostra sem "spike") e duas amostras (amostra com "spike"). A mistura resultante foi

aquecida em banho-maria a 100 °C durante 0,5 h; depois foi deixada em repouso durante 24 a 72 h antes da análise, sendo eventualmente agitada manualmente.

No método em que foi feita a digestão da amostra, foram pesados 300 mg de "Bovine Liver" e adicionados 1,5 mL de HNO₃ + 1,0 mL de H₂O₂ (*Suprapur* da Merck). Antes da digestão, foram adicionados à amostra os mesmos materiais enriquecidos acima, sendo 5 ng de Cd + 0,3 ng de Hg + 10 ng de Pb + 4 ng de Tl + 5 ng de Ag. Para a análise da amostra de "Dog Fish" foram pesados 500 mg da mesma e adicionados 2,0 mL de HNO₃ + 1,0 mL de H₂O₂ + 100 ng de Pb + 150 ng de Hg + 2,5 ng de Cd + 5 ng de Tl + 5 ng de Ag. As amostras foram digeridas em copos de quartzo, sendo utilizado o seguinte programa do forno de microondas: 250 W por 5 min, 0 W por 2 min, 400 W por 5 min e 500 W por 1 min. As soluções finais foram diluídas a 15 mL com água destilada. As amostras, padrões e brancos também foram preparados em duplicata.

Os materiais enriquecidos foram adicionados na forma de solução, obtida a partir da dissolução dos reagentes sólidos (metal, ou óxido, ou sal) com ácido (HNO₃ e/ou HCl) e adequada diluição da solução estoque em HNO₃ 5 % (v/v). Foram preparadas soluções estoque de Hg a 30 mg/L, e a 10 mg/L para os demais elementos, em HNO₃ 5 % (v/v). O "spike" foi feito antes da digestão das amostras.

Foram medidas as razões ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb, ²⁰³Tl/²⁰⁵, ¹¹²Cd/¹¹⁴Cd, ¹⁹⁸Hg/¹⁹⁹Hg e ¹⁰⁹Ag/¹⁰⁷Ag, sendo o fator de correção obtido através da variação da razão isotópica natural no padrão (amostra sem a adição de material enriquecido), corrigida com o branco. Somente dois isótopos foram monitorados em cada ciclo de leitura, ou seja, o de referência e o "spike", sob as condições mostradas na Tabela 3.

O modificador químico para Pb e Hg foi o Ir (purificado *in situ* a 2300 °C), ⁸² presente numa solução de Ir a 0,09 %, em meio contendo HNO₃ 1 % (v/v) e HCl 1 % (v/v), sendo utilizados 20 µL de solução para o Hg e 10 µL para o Pb. O modificador químico para Cd e Tl foi o Pd, sendo utilizada uma solução de Pd a 0,01 %, em HNO₃ 1 % (v/v). Os volumes desta solução, introduzidos no tubo de grafite, foram 10 µL para Tl e 20 µL para Cd, pipetados pelo amostrador automático separadamente, e submetidos ao programa de temperatura juntamente com a amostra. O método de preparação das soluções estoque destes

modificadores está descrito no item 3.3.1. Não foi utilizado modificador químico para a Ag. As temperaturas de pirólise foram 200 °C (Hg) e 1000 °C (Pb), enquanto que as de vaporização foram 1000 °C (Hg) e 2200 °C (Pb). As temperaturas de pirólise e vaporização para Cd e Tl foram 600 °C e 2200 °C, respectivamente. Para a Ag foram empregadas temperaturas de pirólise e vaporização de 800 °C e 2200 °C, respectivamente. O volume de solução ou suspensão introduzido no tubo de grafite foi de 10 a 20 µL, para as amostras, brancos e soluções analíticas.

A solução de material enriquecido em ^{112}Cd (5 mg/L) foi fornecida pelo CENA - USP. Os demais materiais enriquecidos foram adquiridos do Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Andover, USA). As abundâncias dos isótopos enriquecidos são: $^{109}\text{Ag} = 99,2\%$; $^{203}\text{Tl} = 96,27\%$; $^{206}\text{Pb} = 99,76\%$; $^{112}\text{Cd} = 97,02\%$ e $^{198}\text{Hg} = 92,7\%$. As abundâncias dos isótopos de referência não informadas pelo fabricante foram medidas a partir das contagens de todos os isótopos do elemento, através da PN e com solução analítica (do material enriquecido) a 10 µg/L.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

4.1. Estudo de Interferentes

As interferências espectrais e não espectrais em ICP-MS já são conhecidas, entretanto a extensão destas interferências é dependente do tipo de instrumento, interface¹⁵⁰ e parâmetros instrumentais utilizados.^{11,37,69,73} Além disso, o tipo de matriz e interferentes e condições da lente iônica, tocha, cone de amostragem e “skimmer” podem influenciar significativamente sobre as intensidades dos sinais dos íons poliatômicos.

Neste trabalho, as interferências sobre diversos isótopos dos elementos deste estudo (com m/z abaixo de 100), causadas por Ca, Mg, K, Cl, Na, P e S em PN-ICP-MS são mostradas nas Tabelas 5-9. Nestas tabelas, os valores mostrados são as concentrações aparentes dos isótopos, ou seja, são as medidas das concentrações dos íons poliatômicos que possuem a massa nominal dos analitos, tendo como referência curvas analíticas dos analitos na ausência dos interferentes. Observa-se que as interferências são relativamente altas sobre a maioria dos isótopos com m/z menor que 80, estando, em geral, mais ou menos de acordo com o que foi observado por Vanhoe et al.⁶⁹ Para vários elementos, todos os seus isótopos sofrem interferência, ou os isótopos livres de interferência possuem baixa abundância natural, ou sofrem interferência por íons poliatômicos formados a partir de constituintes do plasma e gases da atmosfera circundante.^{37,69} As intensidades dos sinais de alguns íons poliatômicos podem ser diferentes das esperadas, possivelmente porque na presença de quantidades maiores do interferente passa a ocorrer interferência não-espectral, além da possibilidade de contaminação.

Se os interferentes estiverem presentes na solução da amostra, o que acontece para amostras tais como urina, sangue, água do mar e etc., é necessário que seja feita correção de matriz, se for utilizada a calibração externa. Em algumas situações, a amostra pode ser adequadamente diluída, o que diminui as concentrações dos interferentes. Entretanto, se a concentração do analito na amostra for muito baixa, e dependendo da relação analito/interferente, é necessária a separação da matriz, uma vez que a concentração do interferente pode ser maior do que a do analito, ou muito próxima deste. O uso de equações

matemáticas somente poderá ser adequado quando se conhece muito bem a amostra, pois algum íon poliatômico pode estar contribuindo para a intensidade do sinal do isótopo usado para a correção. De qualquer forma, salienta-se que em relação aos elementos estudados, Se, Fe e Ti são sempre prejudicados (independentemente da presença dos interferentes em questão), devido aos íons $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ e $^{48}\text{Ca}^+$, sempre presentes no plasma, os quais interferem sobre os isótopos 80, 56 e 48 (isótopos mais abundantes do Se, Fe e Ti, respectivamente). As intensidades dos sinais dos íons $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ são muito intensas, sendo impossível a quantificação das mesmas; a do $^{48}\text{Ca}^+$ sobre o $^{48}\text{Ti}^+$ é dependente da contaminação do meio, já que o Ca é um elemento abundantemente presente na natureza, sendo a descontaminação possível somente em laboratórios rigorosamente limpos (classe 10 a 100 ¹⁵¹). Da mesma forma que o Ca, a descontaminação de Fe é também difícil, principalmente por causa da sua alta abundância natural. Sendo assim, a contaminação com o próprio Fe pode ter contribuído para as concentrações aparentes do mesmo que foram medidas neste estudo. A contaminação com Ti também é fácil de ocorrer, tendo-se em vista à sua presença em tintas de parede e no solo.

Os interferentes acima citados foram escolhidos tendo-se em vista que estes estão sempre presentes nas amostras biológicas e ambientais, juntamente com o N e o C. As interferências do N e C não foram estudadas porque o N está sempre abundantemente presente na atmosfera e no HNO_3 (este preferencialmente utilizado em ICP-MS). Da mesma forma, o C está abundantemente presente no tubo de grafite do vaporizador eletrotérmico, o qual é utilizado neste trabalho. Assim sendo, as interferências causadas por N e C são mais difíceis de serem avaliadas por causa das elevadas intensidades dos seus sinais, bem como dos seus principais íons poliatômicos.

Tabela 5. Concentrações aparentes (em µg/L) dos isótopos na presença de P e Na.

P, mg/L	Isótopo				Na, mg/L	Isótopo			
	⁴⁷ Ti	⁴⁹ Ti	⁶³ Cu	⁶⁵ Cu		⁴⁶ Ti	⁴⁷ Ti	⁶² Ni	⁶³ Cu
10	11,2	0,03	-	-	10	7,69	0,55	0,87	0,20
50	49,3	0,13	-	-	50	9,29	1,67	1,21	1,56
100	50,1	0,12	0,01	-	100	10,7	1,82	1,73	1,28
500	140	0,29	0,50	-	500	10,3	1,52	5,29	4,55
1000	293	0,49	2,18	0,15	1000	9,29	0,38	11,8	7,88
1500	418	0,79	3,10	-	1500	12,5	0,77	45,7	15,9
2000	480	0,88	7,35	0,59	2000	16,4	0,11	140	45,5

Tabela 6. Concentrações aparentes (em µg/L) dos isótopos na presença de S.

S, mg/L	Isótopos									
	⁴⁸ Ti	⁴⁹ Ti	⁵⁰ Ti	⁵² Cr	⁶⁴ Zn	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁶⁷ Zn	⁶⁸ Zn	⁷² Ge
10	0,18	0,08	0,20	-	1,38	-	0,29	-	0,08	0,003
50	0,43	0,20	0,42	-	2,40	-	0,08	-	-	0,011
100	0,93	0,41	0,90	0,17	5,07	-	0,56	-	0,09	0,025
500	4,23	2,82	3,87	1,16	23,0	1,25	1,86	0,58	-	0,12
1000	14,3	3,74	8,18	2,57	54,4	2,90	4,34	1,89	0,37	0,27
1500	21,4	5,48	11,5	3,52	85,8	4,27	5,80	2,27	-	0,37
2000	28,7	7,35	15,1	4,76	131	5,37	7,83	3,45	0,57	0,49

Tabela 7. Concentrações aparentes (em µg/L) dos isótopos na presença de Cl.

Cl, mg/L	Isótopos									
	⁴⁹ Ti	⁵¹ V	⁷⁰ Ge	⁵² Cr	⁵³ Cr	⁵⁴ Fe	⁶⁷ Zn	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁵⁵ Mn
10	0,45	0,12	0,02	0,12	0,44	16,7	1,23	0,06	0,06	0,07
50	0,92	0,26	0,03	0,23	1,00	16,3	1,15	0,16	0,41	0,09
100	1,00	0,48	0,06	0,47	1,84	19,4	0,82	0,33	0,96	0,22
500	1,30	1,96	0,07	1,70	7,32	23,9	0,83	1,53	4,60	0,10
1000	1,52	3,97	0,11	3,48	14,3	23,2	1,47	2,72	8,90	0,09
1500	2,50	4,79	0,12	6,97	22,8	18,1	2,13	4,14	13,4	0,14
2000	3,50	8,14	0,14	8,94	29,0	14,1	3,30	5,12	16,6	0,19

Tabela 8. Concentrações aparentes dos isótopos (em $\mu\text{g/L}$) na presença de Mg e K.

Mg, mg/L	Isótopo		K, mg/L	Isótopo				
	⁶⁶ Zn	⁶⁴ Zn		⁵⁵ Mn	⁹⁴ Mo	⁹⁵ Mo	⁹⁶ Mo	⁹⁷ Mo
10	0,88	1,04	10	0,0024	-	-	-	-
50	2,38	3,67	50	0,061	-	-	-	-
100	2,34	4,0	100	0,16	-	-	-	-
500	3,86	15,0	500	0,72	0,005	0,0004	-	-
1000	6,21	25,0	1000	1,34	0,0097	0,003	0,0001	-
1500	5,09	24,0	1500	1,75	0,015	0,006	0,0008	-
2000	4,72	23,2	2000	2,16	0,011	0,009	0,0012	0,0011

Tabela 9. Concentrações aparentes dos isótopos (em $\mu\text{g/L}$) na presença de Ca.

Ca, mg/L	Isótopos						
	⁵⁷ Fe	⁵⁸ Ni	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁴ Zn	⁶⁶ Zn	⁷² Ge
10	29,4	0,20	0,006	0,10	-	-	-
50	181	0,32	0,036	0,16	-	-	0,005
100	321	0,27	0,076	1,08	-	-	0,014
500	2119	0,79	0,37	5,83	-	-	0,12
1000	4034	1,43	0,70	11,7	-	-	0,32
1500	5471	1,87	0,92	16,3	-	-	0,40
2000	6826	2,45	1,18	20,9	1,48	0,24	0,49

Uma vez verificada a extensão das interferências espectrais causadas por poliatômicos de Ca, K, Na, Cl, P, Mg e S, verificou-se o efeito destes interferentes sobre os sinais dos analitos, sendo para tanto utilizada uma solução analítica contendo 5,0 $\mu\text{g/L}$ dos analitos. De forma similar ao que foi feito nas medições das concentrações aparentes, o efeito de cada interferente foi verificado separadamente. Também foi avaliada a supressão do sinal de outros elementos com m/z maior que 100, os quais são comumente determinados, ou usados como padrão interno em ICP-MS. Estes efeitos são mostrados na Fig. 9, podendo-se observar que, de maneira geral, Ca, K, Mg e Na causam supressão do sinal do analito (o Na suprime mais intensamente), a qual não é notada quando há

interferência espectral por íons poliatômicos dos próprios interferentes como ocorre, por exemplo, com os isótopos ^{63}Cu e ^{62}Ni . O aumento das intensidades dos sinais destes dois isótopos é significativo na presença de Na, por causa da formação de íons poliatômicos de Na.³⁷ Quando a interferência espectral é pouco intensa a supressão já pode ser notada, como ocorre, por exemplo, com os isótopos do Mo na presença de K. A supressão do sinal do ^{50}Cr pelo Na não é notada, possivelmente por causa da interferência do ^{50}Ti (presente como contaminante) ou íon poliatômico com m/z 50. Neste caso, a sobreposição do ^{50}Ti sobre o ^{50}Cr não foi corrigida pelo “software” do instrumento. O aumento da intensidade do sinal do ^{50}Cr não é devido à contaminação por Cr, uma vez que o sinal do ^{52}Cr não aumenta da mesma forma.

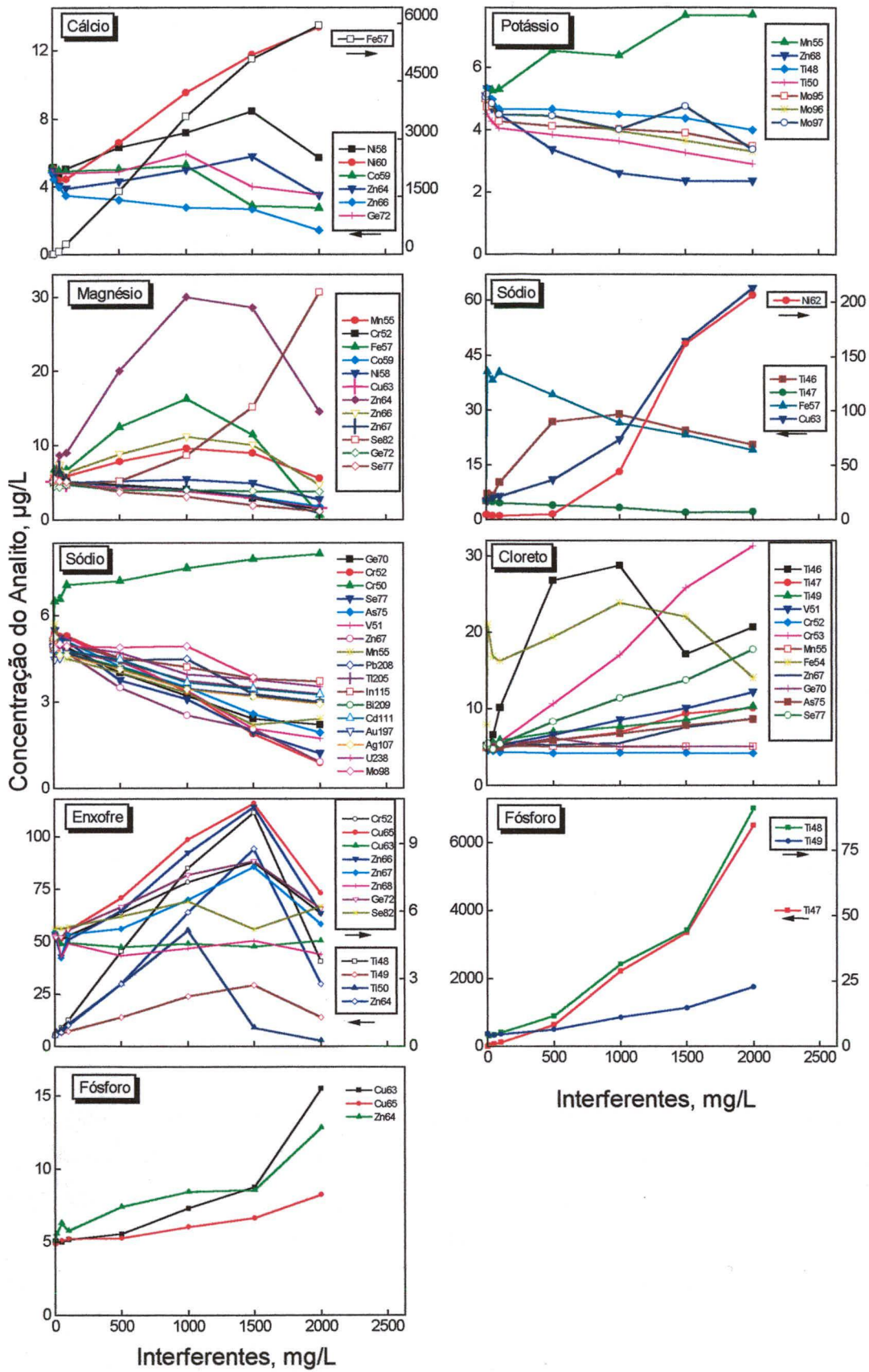


Figura 9. Influência dos interferentes sobre 5,0 µg/L dos analitos, em PN-ICP-MS.

Na Fig. 9, é interessante notar que na presença do interferente (com exceção do P) os sinais de vários isótopos aumentam quando a concentração do interferente é mais baixa, devido à contribuição dos íons poliatômicos. Com o aumento da concentração do interferente, a intensidade do sinal diminui, por causa da supressão de sinal, por efeito espaço-carga, ou alteração das características do plasma devido à presença do interferente, as quais tem influência tanto sobre o analito como sobre o íon poliatômico interferente.

Os íons poliatômicos de Mg mais comuns são aqueles formados a partir do argônio (ArMg^+), os quais interferem acentuadamente sobre os isótopos 64 e 66 do Zn (Tabela 8 e Fig. 9). O aumento da intensidade do sinal do ^{82}Se na presença de Mg é difícil de ser explicada, podendo o interferente ser uma espécie complexa com menor chance de sobrevivência na interface e no plasma. Observa-se na Fig. 9 que o sinal do ^{77}Se não aumenta na presença de Mg, o que indica que o aumento do sinal do ^{82}Se não pode ser explicado pela contaminação com Se, pois se assim fosse, a supressão do sinal do ^{77}Se não seria tão evidente. Com relação ao Zn, o aumento de sinal observado para alguns de seus isótopos na presença de Mg é, possivelmente, devido às interferências causadas por espécies ArMg , poliatômicos de Ca, Ti, e S,^{37,152}, uma vez que a intensidade do sinal do ^{67}Zn não aumentou, a qual aumentaria se houvesse contaminação com Zn. Já as interferências do Mg sobre o Mn e Fe são, possivelmente, devidas à contaminação, tendo-se em vista que as intensidades dos sinais dos isótopos ^{55}Mn e ^{57}Fe variaram muito quando as medidas foram feitas em datas diferentes.

Dependendo das quantidades e tipos de interferentes presentes na amostra, a supressão de sinal causada por um dos interferentes pode ser compensada por um aumento de sinal causado por íons poliatômicos de outro interferente. Assim, por exemplo, observou-se que quando Na e Cl estavam presentes na mesma solução analítica, a supressão dos sinais do ^{75}As e ^{77}Se causada pelo Na, foi parcialmente compensada pelo aumento de sinal causado por poliatômicos de Cl, para até 3000 mg/L dos interferentes.⁸⁴ Entretanto, numa amostra real esta compensação pode não ocorrer com a mesma intensidade, pois existem efeitos provocados por outros interferentes. Além disso, observou-se que após várias introduções de solução de Na no plasma, a sensibilidade dos analitos diminuiu, sendo necessário fazer uma recalibração da lente iônica para a obtenção

dos sinais anteriormente verificados. Desta forma, a adição de excesso do interferente à curva analítica, para compensar os efeitos de matriz, nem sempre pode ser feita, ou deve ser feita com muita cautela em PN-ICP-MS.

Com o intuito de reduzir ou eliminar as interferências observadas em PN-ICP-MS, soluções dos interferentes foram introduzidas no plasma através da ETV, sendo que neste caso todos os interferentes estavam presentes na mesma solução, com exceção para Na e Cl. Na Fig. 10, os sinais de 5 µg/L dos analitos (cinza) são comparados com os sinais do branco [solução de HNO₃ 2 %, (v/v), em azul] e com os sinais do branco na presença dos interferentes (verde). Observa-se que para todos os isótopos do Fe o sinal do interferente é maior do que o do analito. No caso do ⁵⁴Fe, o elevado sinal do branco é devido a poliatômicos de Ar,³⁷ sendo que o mesmo é válido para o ⁵⁴Cr. O sinal do ⁵²Cr não é mostrado, devido à elevada intensidade do seu sinal, como consequência da abundante presença do íon poliatômico ⁴⁰Ar¹²C⁺. Da mesma forma, não é mostrado também o sinal do ⁵⁶Fe por causa da elevada intensidade do sinal do íon ⁴⁰Ar¹⁶O⁺. Assim sendo, o limite de detecção do Fe é sempre prejudicado em ICP-MS (seja qual for a técnica de introdução da amostra) e o do Cr em ETV-ICP-MS, porque o sinal dos isótopos mais abundantes destes elementos não podem ser medidos, se for empregado espectrômetro de baixa resolução (do tipo usado neste trabalho) e forno de grafite. Isto também acontece com o Zn e o Ti; para Zn, por causa dos interferentes e impossibilidade de serem usadas temperaturas de pirólise altas para a eliminação dos interferentes; para o Ti, o seu isótopo mais abundante sofre interferência do ⁴⁸Ca, a qual mostrou-se mais intensa quando foi usada a ETV (o sinal do ⁴⁸Ti não é mostrado na Fig. 10 por causa da sua elevada intensidade). Além disso, o segundo isótopo mais abundante do Ti (o isótopo 46) sofre também interferência por poliatômicos de S e N e pelo Ca. Pode-se notar na Fig. 10, que os sinais do ⁴⁹Ti e do ⁵⁰Ti (e ⁵⁰Cr) diminuem na presença dos interferentes a temperaturas de pirólise mais altas, provavelmente por causa da remoção do S.¹⁵³ Entretanto, as interferências, que são provavelmente causadas pelos íons poliatômicos de P, permanecem sobre o isótopo ⁴⁷Ti, bem como a interferência do ⁴⁶Ca sobre o ⁴⁶Ti.

De acordo com a Fig. 10, os interferentes dos isótopos do Cu e Mn não são removidos, mas isto pode ser devido também à contaminação introduzida, uma

vez que várias soluções de reagentes foram misturadas, e também por causa do manuseio. Isto pode ser válido principalmente para o Cu, porque o S que interfere no ^{65}Cu é removido do tubo de grafite a baixas temperaturas de pirólise¹⁵³, e a interferência do P sobre o ^{65}Cu não é tão intensa (Tabela 5). A contaminação pode também ter ocorrido para os demais elementos do estudo, o que também indica que o ajuste de matriz, com matriz sintética, é difícil de ser realizado para a determinação de elementos presentes em concentrações muito baixas numa amostra cuja matriz é complexa. A contribuição do carreador para a intensidade do sinal do analito deve ter sido mínima, porque a amostra de água do mar (NASS-4) utilizada como carreador foi diluída 400 vezes, sendo as concentrações dos analitos bastante baixas (menor do que 0,004 $\mu\text{g/L}$). A contribuição dos constituintes majoritários (sob a forma de íons poliatômicos interferentes) para o sinal dos analitos é também muito pequena. Por exemplo, a concentração do Na, que é um dos interferentes presentes em maior concentração, é menor do que 50 mg/L. Além disso, a amostra de água de mar certificada NASS-4 é coletada e estocada sob condições que evitam a sua contaminação, conforme as informações fornecidas pelo NRCC.

Observa-se também na Fig.10 que a intensidade do sinal do interferente sobre o isótopo ^{82}Se é adequadamente minimizada. Além disso, pode-se afirmar que os mais baixos LDs podem ser esperados para Ge, Mo e Co, na presença de até 2000 mg/L dos interferentes, uma vez que as interferências sobre os isótopos destes elementos são pouco intensas. Além do que, estes elementos são quase 100 % ionizados no plasma (têm boa sensibilidade) e o sinal do branco é baixo. O LD do Mo é maior do que os LDs do Ge e Co, provavelmente por causa da formação de carbetos de Mo a partir do C do tubo de grafite.⁸⁸

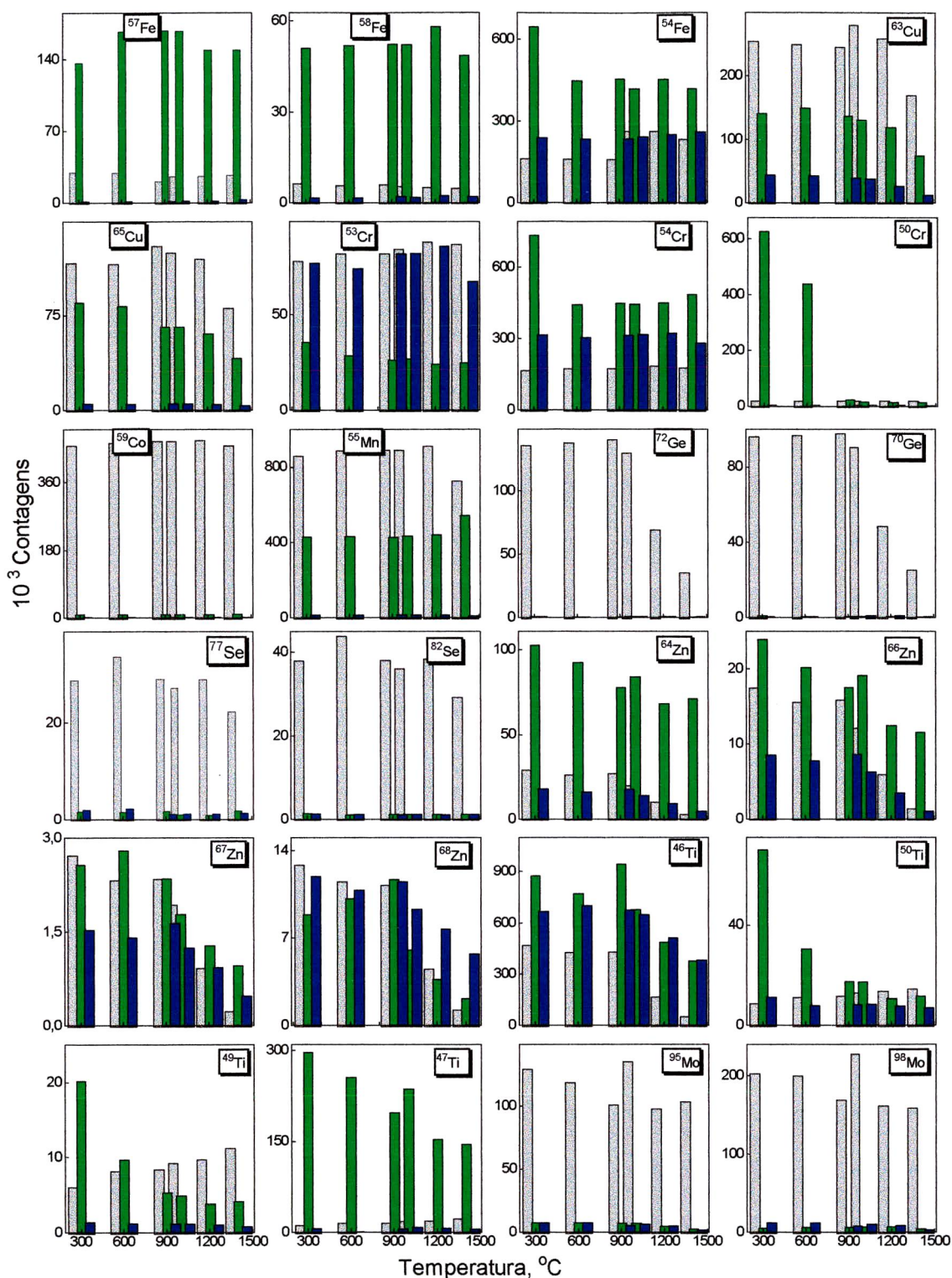


Figura 10. Intensidades dos sinais nas diferentes temperaturas de pirólise: 5 µg/L dos analitos em HNO₃ 2 % (v/v) [cinza]; na presença de 2000 mg/L dos interferentes (P, K, Ca, Mg e S) em HNO₃ 2 % (v/v) [verde]; e no branco [HNO₃ 2 % (v/v), em azul]; carreador: 10 µl de água do mar certificada NASS-4, diluída 1 + 399; volume de amostra: 20 µL.

Na Fig. 11 são mostrados os efeitos do Na e do Cl, estando ambos presentes nas mesmas soluções. As barras verdes indicam o sinal aparente do analito corrigido com o branco [solução de HNO₃ 2 % (v/v)], enquanto que as barras cinzas indicam os sinais dos analitos (na ausência dos interferentes), também corrigidos com o branco. Estes são mostrados separadamente dos outros interferentes (vistos anteriormente) por causa da supressão de sinal causada pelo Na, o que mascararia o efeito dos demais interferentes. Entretanto, os efeitos do Cl são mostrados juntamente com os do Na, porque este é quase sempre o contra-íon do Na nas amostras reais. Nesta figura pode ser observado que os íons poliatômicos de Cl que interferem sobre os isótopos ⁴⁹Ti, ⁵¹V, ⁵⁵Mn, ⁶⁷Zn ⁷⁷Se e ⁷⁵As são adequadamente minimizados (barras verdes), ainda a baixas temperaturas de pirólise. Para Mn, observa-se que o sinal do analito (barras cinzas) diminui a temperaturas de pirólise de 600 °C, ou maiores. Isto ocorre porque o Mn é, provavelmente, perdido sob a forma de MnCl₂ antes da etapa de vaporização, conforme foi observado por Byrne et al.^{154,155} Comportamento semelhante foi observado para Ge neste estudo (não é mostrado na Fig. 11), sendo a sua perda ainda maior do que a do Mn. Além disso, observou-se que quando somente o Na é adicionado, as perdas de Ge e Mn são bem menores, indicando que, de fato, o Cl é o principal responsável pela remoção destes dois elementos antes da vaporização. As interferências dos íons poliatômicos de Na sobre os isótopos ⁴⁶Ti, ⁴⁷Ti, ⁶²Ni e ⁶³Cu são também minimizadas, mas de maneira geral, temperaturas de pirólise mais altas são necessárias para a remoção do Na do que para a remoção do Cl.

Observa-se ainda na Fig. 11 que o sinal de vários elementos aumenta com o aumento da temperatura de pirólise, diminuindo depois a temperaturas ainda mais altas. Isto pode ser devido ao fato de que a temperaturas mais baixas pode ocorrer supressão do sinal do analito pelo próprio carreador. A diminuição da intensidade do sinal a temperaturas de pirólise ainda mais altas é devido à perda do analito devido a sua volatilização, ou em alguns casos pode haver insuficiência de carreador. Por outro lado, as interferências do Cl e do Na sobre os isótopos ⁵³Cr e ⁵⁴Fe são mais difíceis de serem interpretadas, tendo-se em vista o efeito dos interferentes sobre o sinal do branco. Ou seja, na presença de Cl e Na a formação de íons poliatômicos de Ar e N (sempre presentes no plasma,

independentemente do interferente adicionado)³⁷ é bem menor. Assim sendo, descontando-se o sinal aparente [sinal dos isótopos na presença dos interferentes Na e Cl em HNO₃ 2 % (v/v), sem adição de analito] do sinal do branco [sinal do analito na presença de HNO₃ 2 % (v/v), sem adição de analito e interferente] obtém-se valores negativos. Para ⁵⁴Fe, os efeitos dos interferentes são ainda mais intensos, notando-se também, que à medida em que os interferentes vão sendo eliminados, o sinal do analito aumenta. A supressão do sinal do analito é causada principalmente pelo Na, uma vez que o Cl sai do tubo de grafite em temperaturas de pirólise mais baixas.

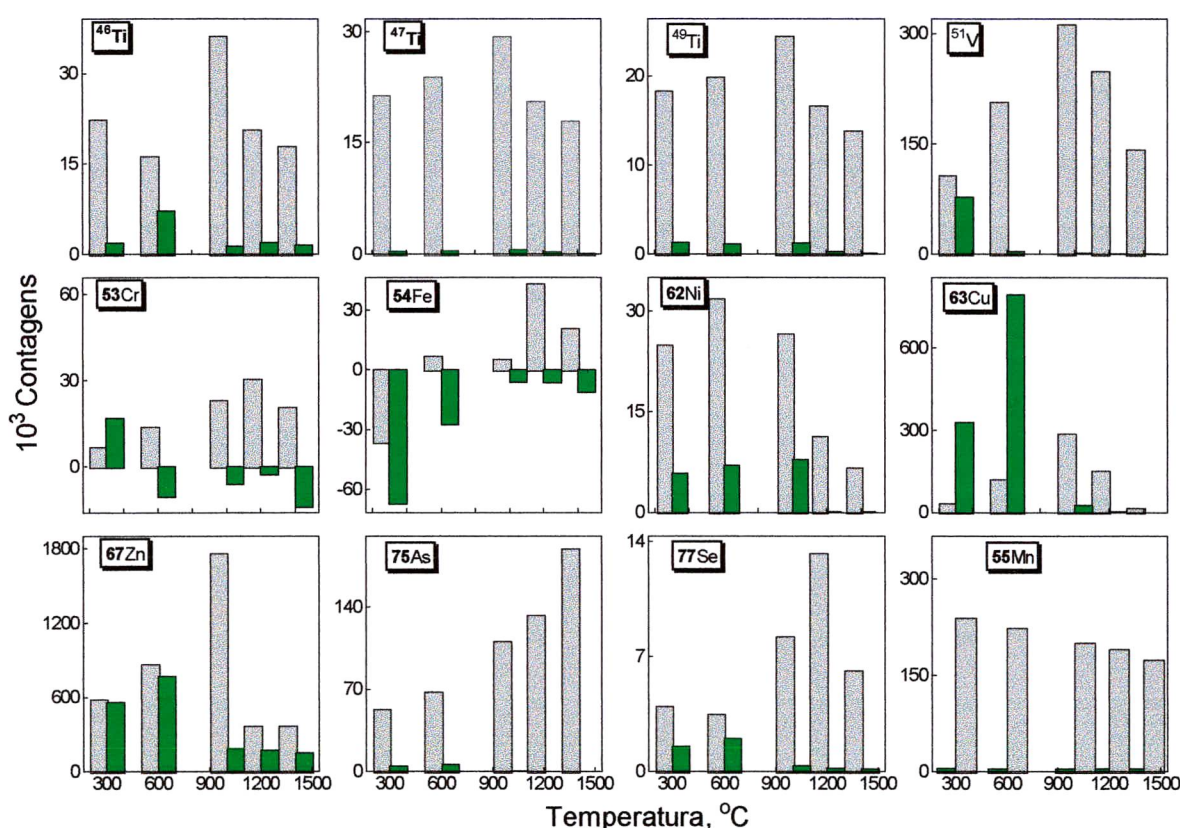


Figura 11. Sinal de 5 µg/L dos analitos (cinza) e sinais aparentes dos mesmos (verde) na presença de 2000 mg/L de Na e Cl. Para As, Se, Zn e Ge foi usado Pd como modificador químico, nas diferentes temperaturas de pirólise (carreador: 10 µl de água do mar certificada NASS-4, diluída 1 + 399; volume de amostra: 20 µL).

Para avaliar os efeitos de todos interferentes presentes numa amostra real, os analitos foram adicionados à água do mar purificada, obtendo-se uma concentração final de 2 µg/L. Os sinais dos analitos na presença da água do mar

são comparados com os seus sinais medidos na ausência da água do mar, o que é mostrado na Fig. 12. Nesta figura também são mostrados os sinais de outros elementos que não sofrem interferências espectrais pelos interferentes estudados, somente para avaliar os efeitos da supressão de sinal causada pela matriz. Pode-se observar claramente que a supressão de sinal causada pela água do mar é intensa para todos os elementos. Os sinais do Tl, Pb, Bi, Zn, Ge, Cd e TI, são quase completamente suprimidos, ou a intensidade do sinal é muito baixa. Isto indica que a concentração destes elementos é difícil, ou impossível, de ser medida diretamente na água do mar, sendo necessária a separação da matriz. O problema é especialmente crítico para Cd, Zn e Tl, uma vez que não podem ser usadas temperaturas de pirólise altas para a eliminação dos interferentes. Por outro lado, Cr e Ti parecem ser os menos afetados pela matriz, quanto à supressão de sinal.

Observa-se ainda na Fig. 12 que, a temperaturas de pirólise mais baixas e na presença da água do mar, os sinais do ^{63}Cu , ^{62}Ni , ^{75}As e ^{77}Se são mais altos, por causa da interferência espectral causada por Na e Cl. De maneira geral, depois que estes interferentes são suficientemente removidos, o sinal analítico estabiliza-se. Nota-se ainda que os sinais do ^{50}Cr , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu e ^{197}Au na presença da água do mar aumentam visivelmente a temperaturas de pirólise mais altas. Conforme já comentado, isto ocorre porque a baixas temperaturas de pirólise ocorre supressão do sinal pelos interferentes da matriz. Isto pode ser mais facilmente visualizado na Fig. 13, através do comportamento do sinal do ^{51}V , ^{55}Mn , ^{53}Cr , ^{63}Cu e ^{65}Cu adicionados à água do mar purificada. Nesta figura, pode-se observar também que o poliatômico $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ que interfere sobre m/z 63 vai sendo produzido em menor quantidade à medida que a temperatura de pirólise aumenta, o que pode ser notado pela comparação com o sinal do ^{65}Cu . A elevada interferência espectral sobre o ^{63}Cu , na água do mar, impede a determinação de baixas concentrações de Cu através deste isótopo, já que nas temperaturas de pirólise necessárias para a remoção quantitativa do interferente, o analito é quase todo volatilizado, antes da etapa de vaporização. Assim, o isótopo 65 do Cu deve ser monitorado, entrando em desacordo com o que foi mostrado por Chapple et al,⁷³ que mediram Cu na água do mar, monitorando o isótopo ^{63}Cu .

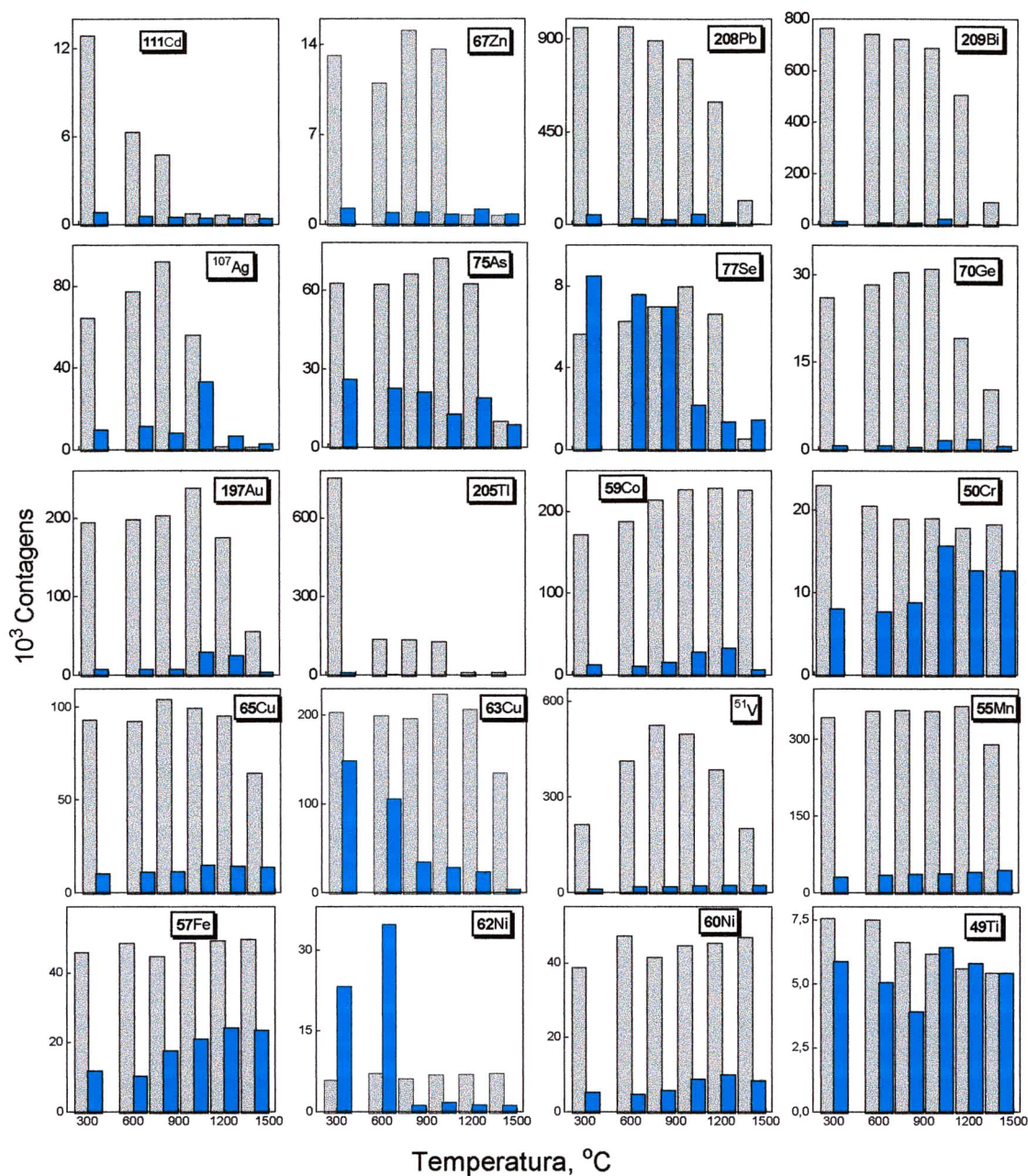


Figura 12. Sinal de 2,0 $\mu\text{g/L}$ dos analitos na ausência de água do mar (cinza) e na presença de água do mar purificada (azul). Para a solução analítica foi usada NASS-4 diluída 1 + 399 como carreador. Os modificadores químicos usados foram Pd (este somente para Zn, Se, As, Ge, Cd, Tl, Pb e Bi) + NH_4NO_3 (este para todos os elementos).

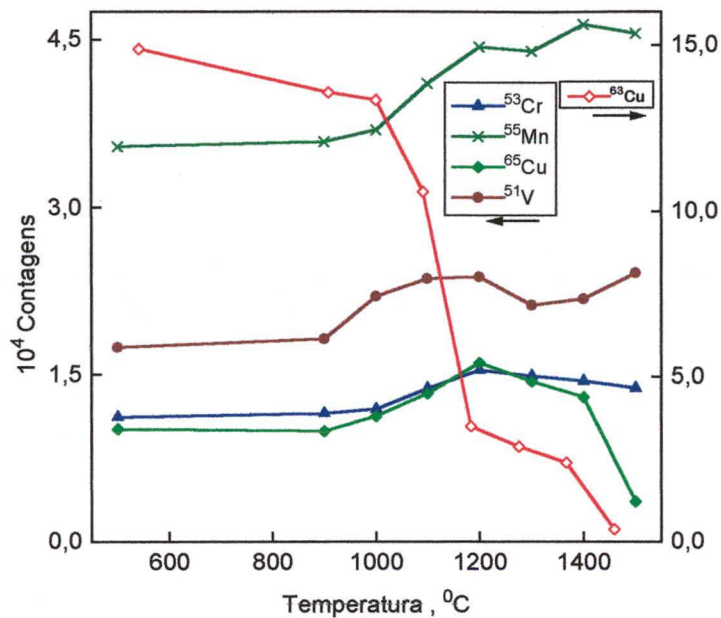


Figura 13. Curvas de temperatura de pirólise de 2,0 µg/L dos analitos adicionados à água do mar purificada.

Na Fig. 14 são mostrados os sinais transientes de quase todos os analitos referidos na Fig. 12. Comparando-se os sinais dos analitos na ausência de água do mar (coluna à esquerda) e presença da mesma (coluna à direita), observa-se nitidamente a diminuição, ou desaparecimento e distorção dos sinais transientes. Levando-se em conta os valores numéricos da escala, observa-se que os intensos sinais do ^{205}Tl , ^{208}Pb e ^{209}Bi são significativamente menores na presença da água do mar. Os sinais do ^{111}Cd e ^{67}Zn desaparecem completamente, cuja visualização é prejudicada por causa da escala (também na ausência da água do mar). Os sinais destes dois isótopos são menores tendo em vista suas abundâncias naturais, as quais são mais baixas que a dos demais elementos do conjunto mostrado. Além disso, Cd e Zn são menos ionizados no plasma do que Ag, Pb e Bi. Observa-se também na Fig. 14 que para a maioria dos elementos, o retorno do sinal à linha base é mais demorado na presença de água do mar. Assim sendo, é notório que, mesmo sendo possível eliminar a interferência espectral, a supressão de sinal é intensa quando matrizes complexas do tipo da água do mar são analisadas, além de outros efeitos. Entretanto, o ajuste de matriz possibilita medir-se diretamente a concentração de alguns

elementos por ETV-ICP-MS, presentes em baixa concentração numa amostra de matriz tão complexa como é a água do mar. Isto seria impossível se fosse empregada a PN, principalmente com espectrômetro de baixa resolução. Neste caso seria necessária a separação da matriz.

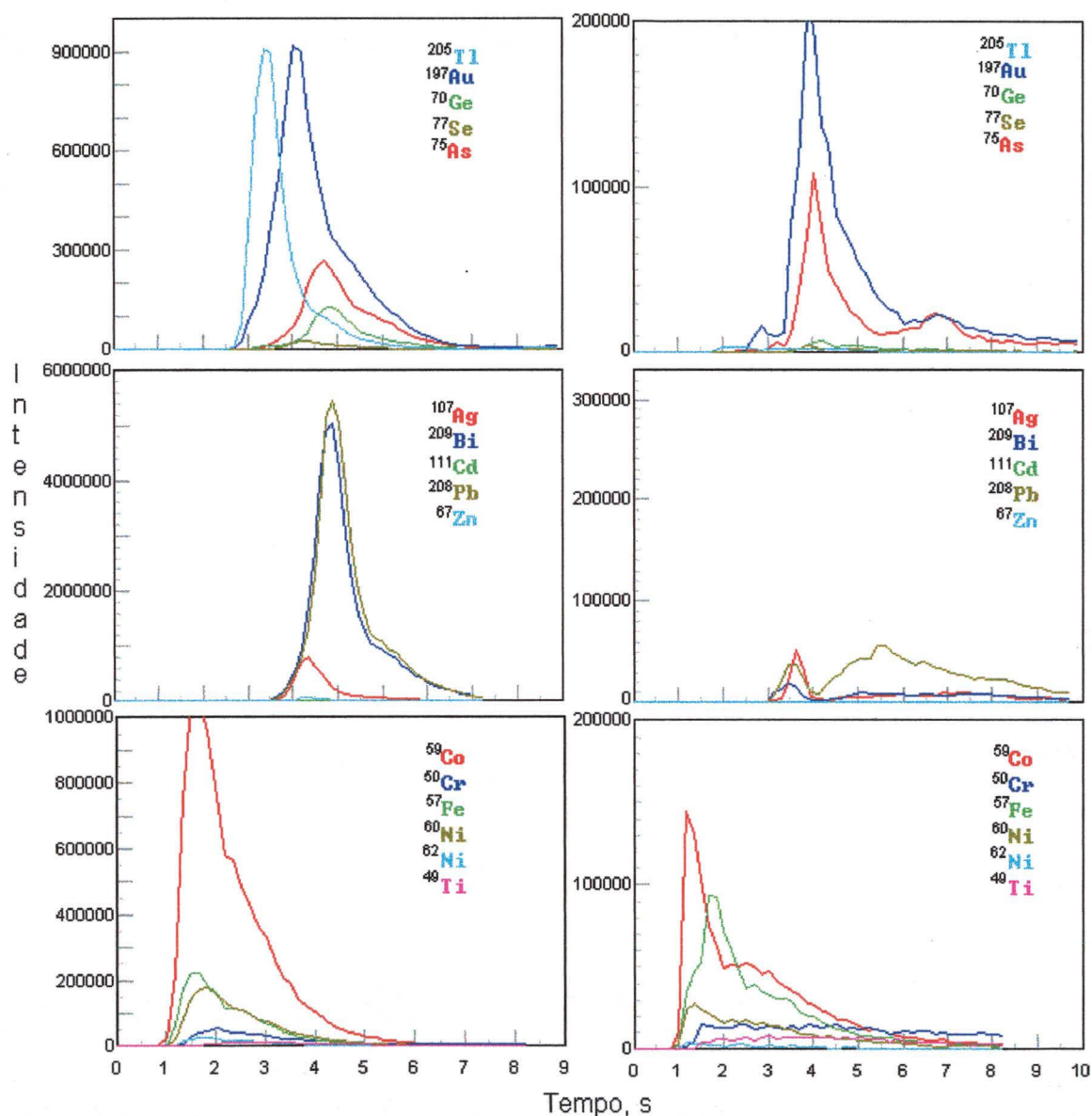


Figura 14. Sinais transientes de 2,0 µg/L dos analitos em HNO₃ 2 % (v/v); na ausência (coluna à esquerda) e presença de água do mar (coluna à direita).

O efeito do C e da água do mar sobre os sinais do ⁵³Cr e ⁵⁴Fe podem ser observadas na Fig. 15. Nota-se nesta figura que os sinais de 5 ng de Fe e do íon poliatômico interferente (provavelmente o ⁴⁰Ar¹⁴N⁺)³⁷ são totalmente suprimidos na

presença da água do mar, sendo que a linha base volta ao normal quando todo o vapor da amostra já passou pelo plasma. A linha base do ^{54}Fe é alta devido à presença do íon poliatômico interferente, o qual está sempre presente no plasma. Os efeitos da água do mar sobre o ^{54}Fe , mostrados na Fig. 15, começam a ser observados após vários ciclos de leitura, a temperaturas de pirólise menores que $1200\text{ }^\circ\text{C}$, já que a cada ciclo, certa quantidade da matriz permanece no sistema (efeito de memória). Na verdade, é difícil de se saber exatamente quando a intensa supressão do sinal do ^{54}Fe mostrada na Fig. 15 começa a ocorrer. Mas ela ocorre na presença de água do mar, principalmente quando são usadas baixas temperaturas de pirólise e quando o sistema fica saturado de componentes da matriz da amostra (principalmente o Na). A supressão do sinal do ^{54}Fe pode ser minimizada, já que o Fe suporta altas temperaturas de pirólise, que elimina a maior parte da matriz. Entretanto, para o ^{53}Cr a interferência não pode ser minimizada, pois não há como reduzir a quantidade de C, a um nível tal que seja possível minimizar a interferência observada. Ou seja, independentemente da condição do tubo de grafite e utilizando-se a mais baixa temperatura de vaporização possível, a quantidade de carbono que sai do tubo de grafite é sempre suficientemente alta para provocar a interferência. Observa-se ainda na Fig. 15 que a linha base do ^{53}Cr aumenta no momento do aparecimento do sinal do $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$, formado a partir do C proveniente do tubo de grafite. Assim, a intensidade do sinal do ^{53}Cr é aparentemente igual a do $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$, o que contribui para a elevação do LD do ^{53}Cr , sendo necessário monitorar outro isótopo do elemento, que não sofra interferência por poliatômicos de C. Todavia, o principal isótopo do Cr, o ^{52}Cr , não pode ser monitorado por causa da interferência do poliatômico $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, de maneira semelhante com o que ocorre com Fe, cujo isótopo mais abundante, o ^{56}Fe , sofre forte interferência do $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$. Assim sendo, para Fe e Cr, é melhor monitorar os isótopos 57 e 50, respectivamente, já que os outros isótopos destes elementos também sofrem interferências espectrais, ainda mais severas,³⁷ ou as abundâncias naturais dos isótopos livres de interferência são ainda menores que aquelas dos isótopos ^{50}Cr e ^{57}Fe . Por outro lado, a possibilidade de se monitorar o isótopo 50 do Cr depende da concentração de Ti na amostra, uma vez que o ^{50}Ti é interferente. Assim sendo, para Fe e Cr, sob as condições deste estudo, os LDs

somente podem ser melhorados através da pré-concentração, já que as interferências espectrais pelo Ar, N e C são inerentes à própria técnica.

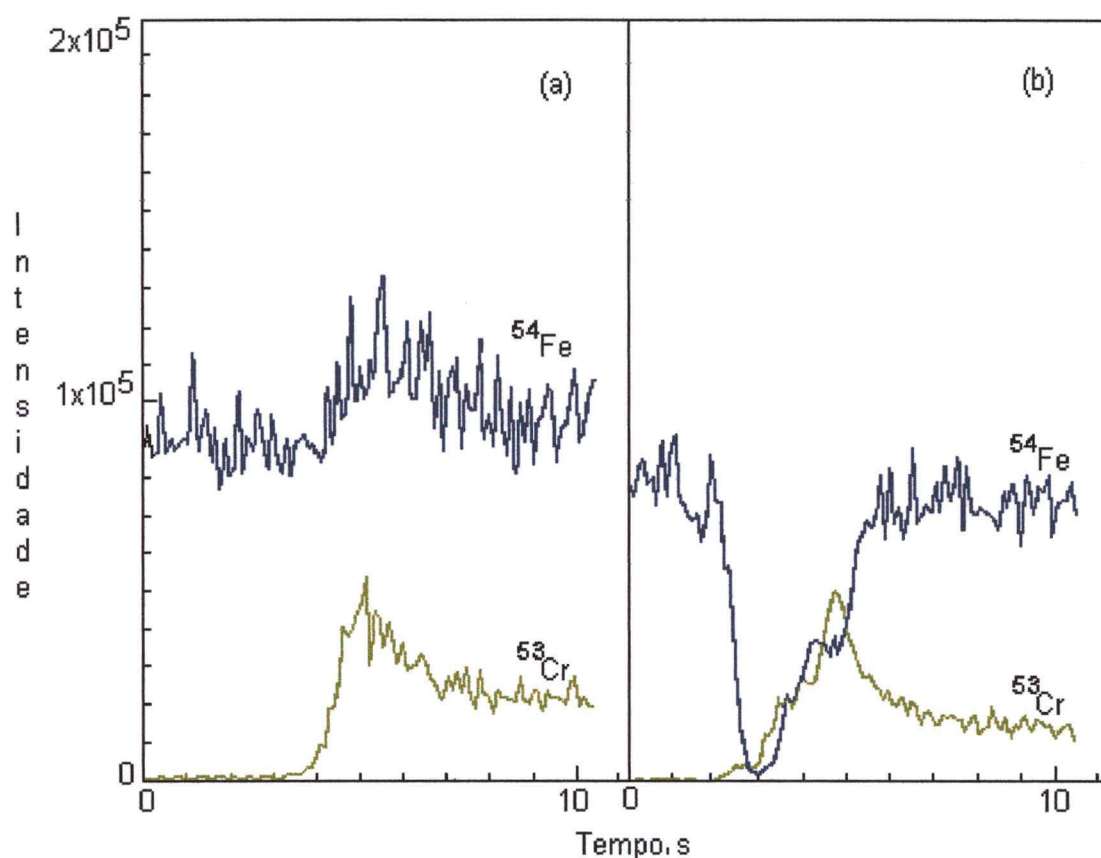


Figura 15. Sinais transientes do ^{53}Cr e ^{54}Fe na presença de HNO_3 2 % (v/v) em (a) e 5,0 $\mu\text{g/L}$ dos analitos adicionados à água do mar purificada em (b); $T_p = 900^\circ\text{C}$.

Tendo-se em vista que nem todos os interferentes presentes na água do mar são quantitativamente eliminados através da ETV, faz-se então necessário o ajuste de matriz na calibração externa, ou o método da adição de analito, ou a diluição isotópica devem ser empregados. Para alguns elementos é ainda necessária a separação matriz, antes da solução da amostra ser introduzida no tubo de grafite do ETV. O ajuste de matriz com água do mar sintética nem sempre é possível, uma vez que a concentração do analito na amostra é baixa e o sinal do branco aumenta, devido à contaminação introduzida no preparo da água do mar sintética. A calibração por adição de analito é indesejável, porque para cada amostra a ser analisada uma curva analítica precisa ser obtida, além disso esta

precisa ser rigorosamente linear. A diluição isotópica é difícil de ser empregada para isótopos com m/z abaixo de 80 por causa das interferências espectrais, as quais não são completamente eliminadas com o emprego da ETV, tornando-se significativas quando concentrações muito baixas dos analitos são medidas. Além disso, nem sempre se dispõe dos materiais enriquecidos. A água do mar purificada através de passagem em coluna contendo 8-HQ imobilizada sobre sílica é uma boa alternativa para vários elementos.⁷³ A água do mar, cujos metais são removidos em sistema fechado, pode ser adicionada à curva analítica pelo próprio amostrador automático do vaporizador eletrotérmico, o que diminui muito o risco de contaminação. Entretanto, elementos tais como As e Se não são separados da água do mar pela 8-HQ e o método de calibração por adição de analito precisa ser empregado. Para estes elementos é ainda necessário um modificador químico para torná-los termicamente mais estáveis, a fim de possibilitar a separação da matriz por volatilização. Na Fig. 16 observa-se que as intensidades dos sinais do As e Se são muito baixas na ausência de Pd, diferentemente do que se observa para os elementos menos voláteis (Cr, Ti e Cu).

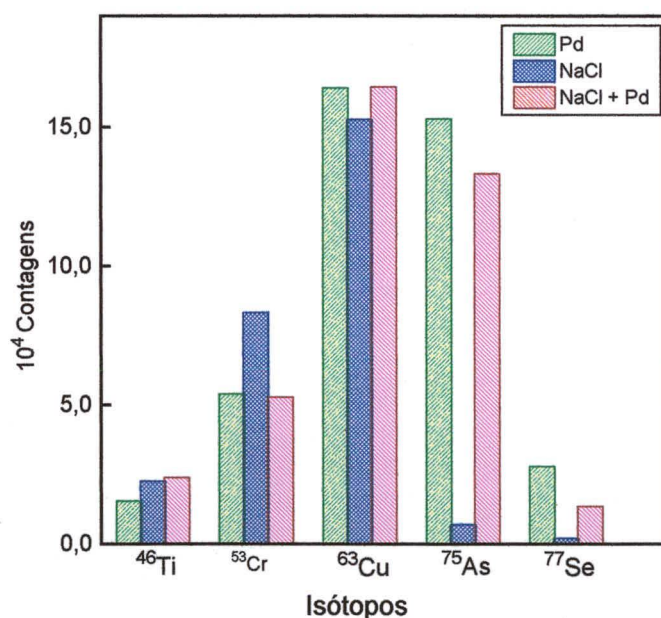


Figura 16. Influência dos modificadores no sinal de 10 µg/L dos analitos (10 µL de Pd 0,01 %; 10 µL de NaCl 0,03 % e 20 µL de solução analítica).

Para todos os elementos estudados, que possuem m/z abaixo de 80, as observações mais importantes são: a) Zn e Ge dificilmente podem ser

determinados diretamente na água do mar devido à elevada supressão de sinal causada pelo NaCl; b) é alta a interferência do $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ sobre o ^{63}Cu , bem como do $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ sobre o ^{54}Fe e do $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$ sobre ^{53}Cr , assim devem ser monitorados os isótopos 65 do Cu, 57 do Fe e 50 do Cr; c) para V e Ti o desvio padrão relativo (DPR) é geralmente alto, devido à formação de carbetos;^{156,157} d) temperaturas de pirólise de 1200 °C podem ser empregadas para As e Se, e 1300 °C para os demais elementos; e) o isótopo 77 do Se deve ser monitorado, já que a interferência do Cl é eliminada com o uso da ETV, enquanto que sobre os demais isótopos do elemento permanecem as interferências por constituintes do gás do plasma, elevando o LD do Se; f) de maneira geral, amostras de água de mar “não poluído” somente podem ser diluídas (cerca de 1 + 4) para a determinação de V, Mn e As, não podendo ser diluídas para os demais elementos, por causa das baixas concentrações dos analitos; g) o poliatômico de Na que interfere sobre o isótopo 62 do Ni é adequadamente minimizado à temperatura de pirólise de 1250 °C, mas o LD deste isótopo é ainda assim menor que os dos demais isótopos do Ni, porque a abundância natural do isótopo 62 é baixa; h) mesmo com o emprego da vaporização eletrotérmica, ocorre supressão de sinal do analito na presença de água do mar, e assim, a mais alta temperatura de pirólise possível deve ser empregada, sendo ainda necessário fazer-se correção de matriz, e i) a adição de NH_4NO_3 ou HNO_3 facilita a eliminação da matriz e diminui o sinal do branco (água do mar purificada) de vários analitos (Fig. 17), sendo que menos resíduos são formados dentro do tubo de grafite, quando o HNO_3 é empregado, mas este, por outro lado, acelera o desgaste da camada pirolítica do tubo de grafite.

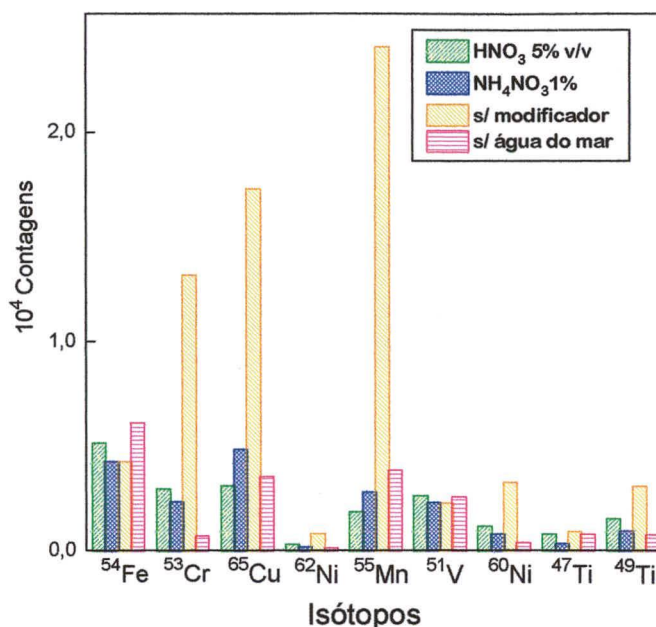


Figura 17. Influência dos modificadores químicos (10 μ L) na eliminação da matriz em ETV-ICP-MS (água do mar purificada sem adição de analito). Na ausência da água do mar foram usados apenas 10 μ L de solução de NH₄NO₃ 1 %; T_p: 1250 °C.

4.1.2. Análise Direta da Água do Mar por ETV-ICP-MS

4.1.2.1. Determinação de Ti, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, Ni, As, Se e V

Os parâmetros analíticos, bem como os resultados obtidos na análise das amostras de água do mar certificadas, são mostrados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente. O LD foi calculado a partir de $3s/S$, sendo s o desvio padrão das intensidades dos sinais de 10 leituras consecutivas do branco¹ (água do mar purificada) e S é a sensibilidade (inclinação) da curva analítica.

Na Tabela 10 observa-se que os LDs do ⁷⁵As, ⁵⁵Mn, ⁵¹V, ⁵⁹Co e ⁵⁸Ni são os mais baixos, sendo assim possível a determinação direta das concentrações destes elementos em amostras de água do mar (Tabela 11), como de fato foi feito. Isto mostra também que a interferência do Cl sobre os isótopos ⁷⁵As, ⁵¹V e ⁵⁵Mn é adequadamente minimizada, quando amostras que contém concentrações altas do interferente são introduzidas no plasma por ETV. Os LDs do Cu, Fe e Cr são mais altos, principalmente, por causa da interferência de íons poliatômicos, de Na, Ar e N. Salienta-se que o Na não é totalmente eliminado do tubo de grafite, na temperatura de pirólise que é possível ser empregada, sendo o Na restante ainda suficiente para formar o íon poliatômico ⁴⁰Ar²³Na, que interfere seriamente sobre o

isótopo ^{63}Cu , o principal isótopo do Cu. Os íons poliatômicos, além de elevarem o sinal do branco, pioram ainda mais o LD por causa da instabilidade dos seus sinais. O ^{65}Cu sofre interferência espectral de íons poliatômicos de S e P (presentes na água do mar), mas estas interferências não são tão severas quanto àquelas do Na sobre o ^{63}Cu , pois podem ser reduzidas de tal forma que é possível medir o Cu na água do mar através do isótopo ^{65}Cu . Assim sendo, mesmo que a abundância natural do ^{65}Cu (33,3 %) seja menor que a do ^{63}Cu (66,7 %), o LD do ^{63}Cu é menor. Quando a concentração de Cu na amostra é próxima do LD, como ocorre na amostra NASS-4 (Tabela 11), a análise direta é mais difícil, sendo necessário um grande número de medidas para se obter o valor verdadeiro. Neste caso, a separação da matriz é a melhor alternativa.

Com relação ao Ti, os seus dois isótopos mais abundantes (^{48}Ti : 73,98 % e ^{46}Ti : 7,99 %) sofrem interferência do Ca, o qual está presente na água do mar em concentração muito mais alta do que o Ti, não sendo eliminado antes da introdução do vapor do analito no plasma. Desta forma, mesmo que as abundâncias dos isótopos interferentes sejam baixas (^{48}Ca : 0,19 % e ^{46}Ca : 0,003 %) em relação àquelas do Ti (^{48}Ti : 73,98 % e ^{46}Ti : 7,99 %), a interferência do Ca é considerável, prejudicando os LDs. Além disso, o LD do Ti é também prejudicado devido à formação de carbeto de Ti, a partir do C do tubo de grafite, o que pôde ser observado através da elevação da linha base do sinal transiente e do sinal do branco.

As interferências espectrais do Na sobre o ^{62}Ni e do Cl sobre o ^{77}Se são eficientemente eliminadas por ETV, pois foi observada baixa intensidade do sinal do branco (água do mar purificada) para ambos os isótopos (menos de 1000 contagens), nas temperaturas de pirólise otimizadas. As abundâncias isotópicas naturais do ^{62}Ni e ^{77}Se são apenas 3,66 % e 7,58 %, respectivamente, e assim sendo, os LDs destes isótopos são mais altos do que os do ^{75}As , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{58}Ni e ^{51}V , cujas abundâncias isotópicas naturais são significativamente maiores.²⁶ Isto pode ser observado também através das inclinações das curvas analíticas (S) do ^{75}As , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{58}Ni e ^{51}V , as quais são significativamente maiores que aquelas do ^{62}Ni e ^{77}Se . Muito embora o grau de ionização do As num ICP de Ar, a 7500 K, não seja muito maior do que o do Se (As: 52 % Se: 33 %),¹ a abundância natural do ^{75}As é 100 %, enquanto que a do ^{77}Se é de apenas 7,58 %³⁷, o que contribui

muito para a diferença de sensibilidade. O mesmo ocorre em relação ao ^{62}Ni , se comparado com o ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{58}Ni e ^{51}V .^{1,37} A inclinação da curva analítica do ^{75}As é maior do que a do ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{58}Ni e ^{51}V porque o sinal do ^{75}As é menos suprimido pela matriz. Em relação ao Se, a melhor alternativa para baixar o seu LD é a pré-concentração, pois os outros isótopos do elemento também sofrem interferência espectral por íons poliatômicos de Ar e pelo Kr, sempre presentes no plasma. Contudo, com exceção do Fe e Cr, pode-se afirmar que o emprego da ETV para introduzir a água do mar no plasma é vantajoso, se comparado com a maior complexidade dos métodos que usam a separação da matriz. A água do mar, devido ao seu elevado teor salino, é muito difícil de ser analisada diretamente, e assim a determinação da concentração de elementos traço é quase sempre feita com a separação da matriz. O emprego da ETV-ICP-MS é, portanto, uma boa alternativa para alguns elementos.

Tabela 10. Parâmetros de medida dos isótopos na água do mar; S é a inclinação (sensibilidade) da curva analítica e R o seu coeficiente de regressão linear).

Isótopo	LD, µg/L	R ²	Curva Analítica, µg/L	S, contagens/µg.L ⁻¹
⁵³ Cr	7,07	0,9955	8,0 - 15,0	5637
⁵⁰ Cr	1,01	0,9999	1,5 - 5,0	2634
⁵¹ V	0,036	0,9998	0,5 - 2,0	48297
⁵⁵ Mn	0,025	0,9999	0,5 - 5,0	46314
⁶⁰ Ni	0,22	0,9988	0,5 - 3,0	7500
⁵⁸ Ni	0,07	0,9990	0,5 - 3,0	13567
⁶² Ni	0,45	0,9996	1,0 - 3,0	1000
⁶³ Cu	0,72	0,9876	1,0 - 3,0	10330
⁶⁵ Cu	0,24	0,9960	1,0 - 3,0	5003
⁵⁴ Fe	9,8	0,9987	10 - 15	8892
⁵⁷ Fe	8,3	0,9983	10 - 15	1235
⁷⁵ As	0,014	0,9957	0,5 - 2,0	73978
⁴⁶ Ti	2,6	0,9970	3,0 - 5,0	6016
⁴⁷ Ti	0,54	0,9998	1,0 - 5,0	4628
⁴⁹ Ti	0,75	0,9980	1,0 - 5,0	3825
⁷⁷ Se	0,29	0,9969	0,5 - 4,0	2776
⁵⁹ Co	0,012	0,9999	0,5 - 1,5	31124

Tabela 11. Análise da água do mar (as incertezas são o desvio padrão de 10 medidas).

Isótopo	CASS-3		NASS-4	
	Certificado, µg/L	Medido, µg/L	Certificado, µg/L	Medido, µg/L
⁶⁵ Cu	0,517 ± 0,062	0,529 ± 0,12	0,228 ± 0,011	0,345 ± 0,16
⁵⁸ Ni	0,386 ± 0,062	0,518 ± 0,093	0,228 ± 0,009	0,263 ± 0,096
⁵⁵ Mn	2,51 ± 0,36	2,47 ± 0,22	0,380 ± 0,023	0,356 ± 0,077
⁵⁹ Co	0,038 ± 0,003	0,0378 ± 0,006	0,009 ± 0,002	< LD
⁵¹ V	1,50 ± 0,15*	1,47 ± 0,22	1,49 ± 0,03*	1,33 ± 0,28
⁷⁵ As	1,09 ± 0,07	1,13 ± 0,09	1,26 ± 0,09	1,19 ± 0,21

* valores obtidos por Chapple et al.⁷³

4.1.2.2. Determinação de Mo, B e U

4.1.2.2.1. Determinação de Mo e U

Em ICP-MS, os elementos U e Mo podem ser facilmente medidos em soluções aquosas empregando-se a PN para introduzir a amostra no plasma, tendo-se em vista que estes dois elementos são 98 a 100 % ionizados no plasma¹ e menos passíveis a interferências espectrais. Desta forma, mediram-se as concentrações de Mo e U nas amostras CASS-3 e NASS-4, diluídas 1 + 19 com solução de HNO₃ 1%, (v/v), adicionando-se NaCl (1500 mg/L) à curva analítica para correção de matriz. Assim, através da padronização externa, as concentrações medidas foram de acordo com o valores certificados (erro menor que 2 %, tanto para o Mo quanto para U) e o DPR menor que 10 % (para 10 leituras consecutivas da amostra). Os LDs do Mo e U obtidos foram 0,18 µg/L e 0,004 µg/L, respectivamente, considerando-se o fator de diluição de 20 vezes. Resultados semelhantes foram obtidos pela calibração por adição de analito. Porém, em ambos os procedimentos, observou-se que a intensidade do sinal dos analitos diminuiu em torno de 30 % após várias leituras (em torno de 50) da amostra diluída, possivelmente porque ocorreu deposição de NaCl sobre o sistema de amostragem e lente iônica.

Por outro lado, em ETV-ICP-MS, Mo e U reagem com o C e formam carbetos estáveis, dificultando a análise, quando um forno de grafite é empregado. O Mo forma carbetos estáveis entre as temperaturas de 1270 °C e 1500 °C,¹⁵⁷ os quais podem dissociar-se e produzir Mo livre na etapa de vaporização. A temperaturas abaixo de 1627 °C somente Mo₂C (ponto de fusão de 2690 °C) é encontrado, o qual a temperaturas maiores transforma-se em MoC (ponto de fusão de 2950 °C) e Mo. Posteriormente o MoC também sofre transformação e produz mais Mo livre.^{157,158} Assim sendo, na presença de grafite a formação de carbetos precisa ser minimizada, ou corrigida.

Conforme mostrado na Fig. 18, em ETV-ICP-MS as intensidades dos sinais do Mo e U são dependentes da vazão de Ar e da presença de NaCl, onde o sinal aumenta quando a vazão total de Ar é 1,2 L/min (0,300 L/min como gás interno, somados com a vazão de 0,9 L/min do gás carreador). Porém, para Mo, observou-se que na presença de NaCl esta vazão proporciona elevação do DPR, além do

perfil do sinal transiente ser distorcido e alargado. Desta forma, para a determinação de Mo na água do mar, a vazão do gás interno foi interrompida durante a vaporização, mantendo-se a vazão do gás carreador em 0,9 L/min, obtendo-se com isto sinais transientes conforme os mostrados adiante.

O efeito da adição do modificador NH_4F pode ser observado na Fig. 19, onde a intensidade do sinal foi corrigida com o branco. A influência da adição do modificador também pôde ser notada quando o NH_4F foi adicionado na etapa 1 do programa de forno (Tabela 3). Nesta condição, a intensidade do sinal do analito foi muito baixa, indicando a sua volatilização por reação com o modificador ainda na etapa da pirólise. No sentido de verificar se o aumento de sinal provocado pela adição do NH_4F era somente devido a efeito carreador, foi adicionado também NaCl (1,5 μg), sendo este introduzido no tubo de grafite na ausência de NH_4F . Nesta condição a intensidade do sinal foi muito menor. Consequentemente, pode-se afirmar que o efeito do NH_4F não é somente carreador, onde o HF liberado a partir do modificador, certamente, reage com o analito e facilita a sua liberação do grafite.²⁶

Observa-se na Fig. 19 que a intensidade do sinal do U (corrigida com o branco) sempre aumenta em função do aumento de NH_4F adicionado. Isto provavelmente ocorre porque a formação de carbetos por este elemento é mais intensa, se comparado com Mo. Possivelmente, o U preso no grafite vai sendo deslocado pelo NH_4F . Desta forma, as quantidades de NH_4F adotadas foram 0,125 mg para Mo e 0,25 mg para U.

A curva de temperatura de pirólise do Mo (Fig. 18) tem um perfil diferente daquela obtida por Wendl et al.¹⁵⁸ Empregando GFAAS, estes autores observaram diminuição da intensidade do sinal do Mo a partir de 1626 °C, porque outras espécies de Mo são formadas e o Mo não fica disponível para a atomização. Entretanto, em ETV-ICP-MS independentemente da presença do modificador químico NH_4F , temperaturas de vaporização elevadas podem ser empregadas na determinação do Mo,¹⁵⁹ pois o Mo pode ser vaporizado sob a forma molecular, sendo posteriormente atomizado e ionizado no plasma e detectado.

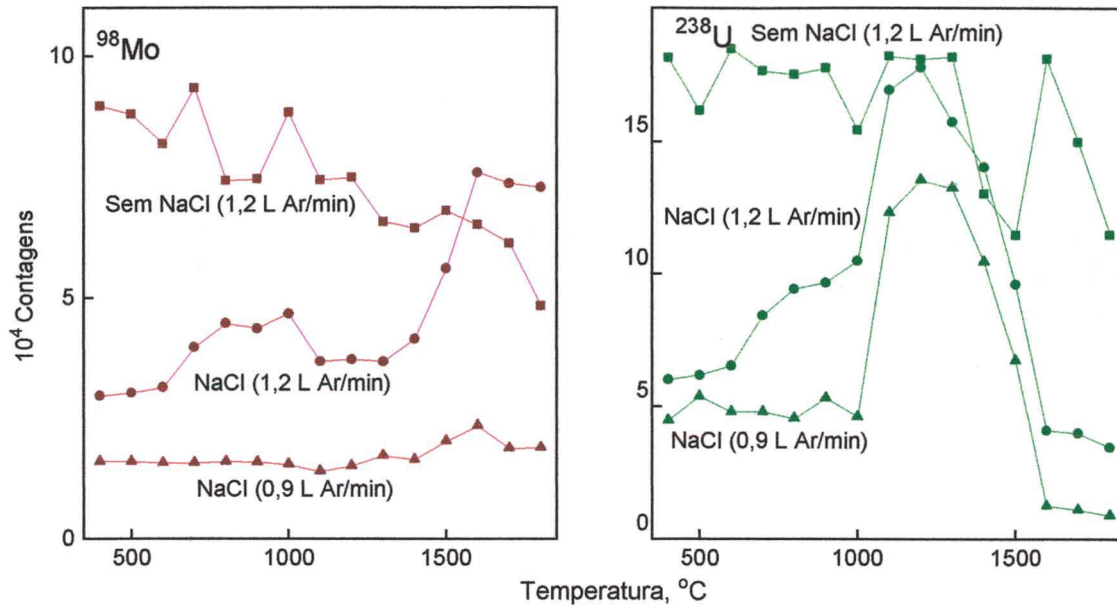


Figura 18. Curvas de temperatura de pirólise de 1,0 µg/L de Mo e U em HNO₃ 1 % (v/v) e na presença de NH₄F (0,125 mg para Mo e 0,25 mg para U). As vazões informadas são a do gás interno na vaporização somadas à vazão de 0,9 L/min do gás carreador.

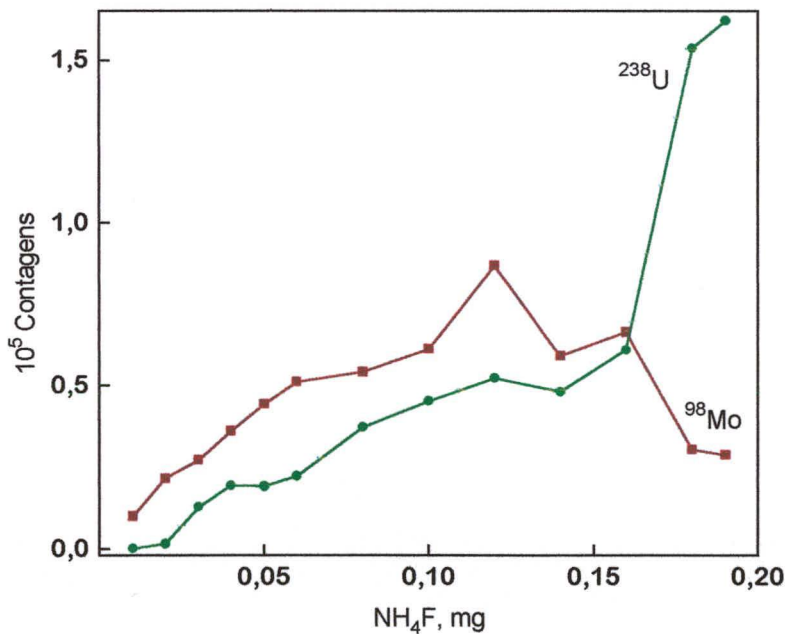


Figura 19. Influência do NH₄F sobre os sinais de 0,01 ng de Mo e U em HNO₃ 1 % (v/v), T_p e T_v : 1200 °C e 2600 °C, respectivamente.

Por sua vez, o U forma muitas espécies refratárias com o grafite, onde um grande número de reações químicas estão envolvidas.²⁵ Conforme foi constatado por Goltz et al.²⁵, a temperatura de aparecimento do sinal do U (1100 °C) em ETV-ICP-MS é menor que a temperatura de aparecimento do sinal do U atômico (2400 °C) em GFAAS, indicando que várias espécies moleculares são formadas (U_3O_8 , U_3O_5 e U_3O_4), na faixa de temperatura entre a fusão do U metálico (1132 °C) e o seu ponto de ebulição (3818 °C). É importante lembrar que em ETV-ICP-MS a maioria das espécies de U são dissociadas e ionizadas no plasma, sendo posteriormente o U detectado e medido. Isto é diferente do que ocorre em GFAAS, onde a maioria das espécies moleculares de U não são dissociadas no forno de grafite, não sendo produzido vapor atômico de U para a absorção da radiação específica e posterior detecção do elemento.

Muito embora o U sofra fusão a 1132 °C e o fundido dissolva-se no carbono prontamente, a solubilidade do C no U é negligenciável abaixo de 2000 °C. Desta forma, a formação de carbetos de U ocorre a partir de 2000 °C. A temperaturas superiores a 2000 °C, completa e mútua solubilidade de UC e UC_2 podem ocorrer, os quais são termicamente estáveis, cujos pontos de fusão são 2400 °C e 2560 °C, respectivamente, sendo que o ponto de ebulição do UC_2 é 4378 °C, o que leva a sérios efeitos de memória.²⁵

O NH_4F facilita a remoção do U, mas não impede totalmente a formação de carbetos e efeitos de memória foram ainda observados. De qualquer forma, temperaturas de pirólise de 1200 °C (Fig. 18) e de vaporização abaixo de 2600 °C (Fig. 20) são as mais adequadas para a determinação do U, tendo-se em vista a elevação acentuada da linha base a temperaturas de vaporização mais altas (Fig. 21). Assim, a temperatura de vaporização de 2400 °C foi escolhida para a determinação de U.

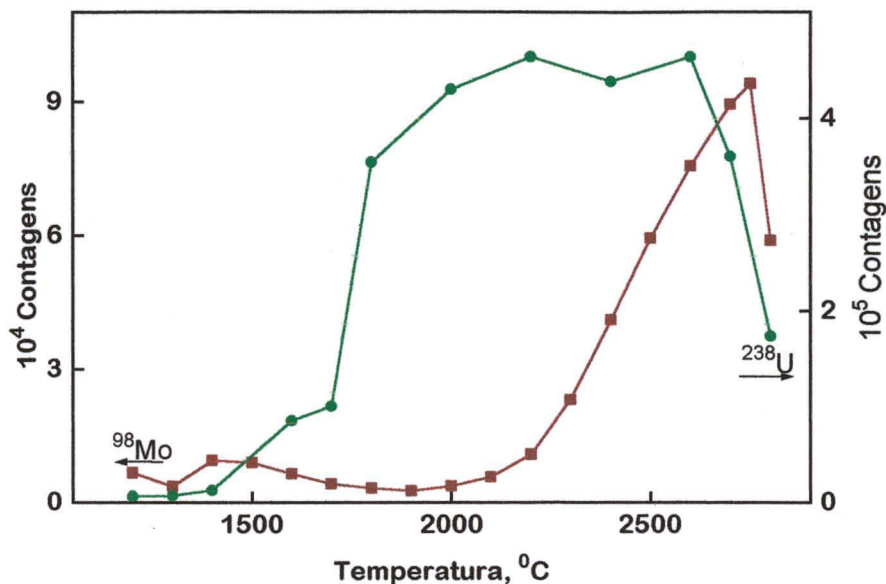


Figura 20. Curvas de temperatura de vaporização de Mo e U (T_p : 1200 °C), para 1,0 µg/L dos analitos em HNO₃ 1 % (v/v) e na presença de de 0,125 mg de NH₄F.

Na Fig. 21 são mostrados diversos sinais transientes obtidos na ausência e presença de NH₄F e água do mar. Pode ser observado que o sinal do U aumenta a 2700 °C (a, b, d, h), indicando que mais espécies do elemento são vaporizadas nesta temperatura. O aumento da intensidade do sinal do U a 2400 °C em (f), comparado com (e), é devido à presença do NH₄F. Os sinais transientes da Fig. 21 também mostram que o efeito de memória é expressivo na presença de água do mar, principalmente quando a temperatura de vaporização é 2700 °C. Independentemente da presença da água do mar, o efeito de memória pôde ser constatado através da gradual elevação do sinal do branco que ocorreu após 100 ciclos de leituras com o mesmo tubo de grafite, onde o número de contagens aumentou de 1000 para 7000. Além disso, observou-se que este efeito de memória aumenta muito entre cada ciclo de leitura, empregando-se o mesmo tubo de grafite e na presença da água do mar, embora esta seja diluída até 100 vezes. O NaCl presente na água do mar favorece a intercalação do U no grafite, conforme foi sugerido por Goltz et al.²⁵, aumentando o efeito de memória. Comparando-se os sinais em (c) e (e), nota-se que os mesmos são semelhantes, muito embora as diluições da mesma amostra tenham sido diferentes. Isto ocorre porque o U fica retido no tubo de grafite, e nas leituras seguintes, o retorno à linha

base não ocorre mais, principalmente em (e). Na ausência de água do mar (g) o efeito de memória não é visível à temperatura de vaporização de 2400 °C, o que possibilita a determinação de U em outros tipos de amostra (por exemplo, água de rio).¹⁶⁰ Em (h), quando a temperatura de vaporização é 2700 °C, o efeito de memória do U já é visível, mesmo na ausência da água do mar, por causa do aumento da carbetação a temperaturas de vaporização mais altas.²⁵ Comparando-se os sinais transientes de U na Fig. 21 (a, b, d, h), observa-se que na ausência de água do mar o efeito de memória do U é menos pronunciado.

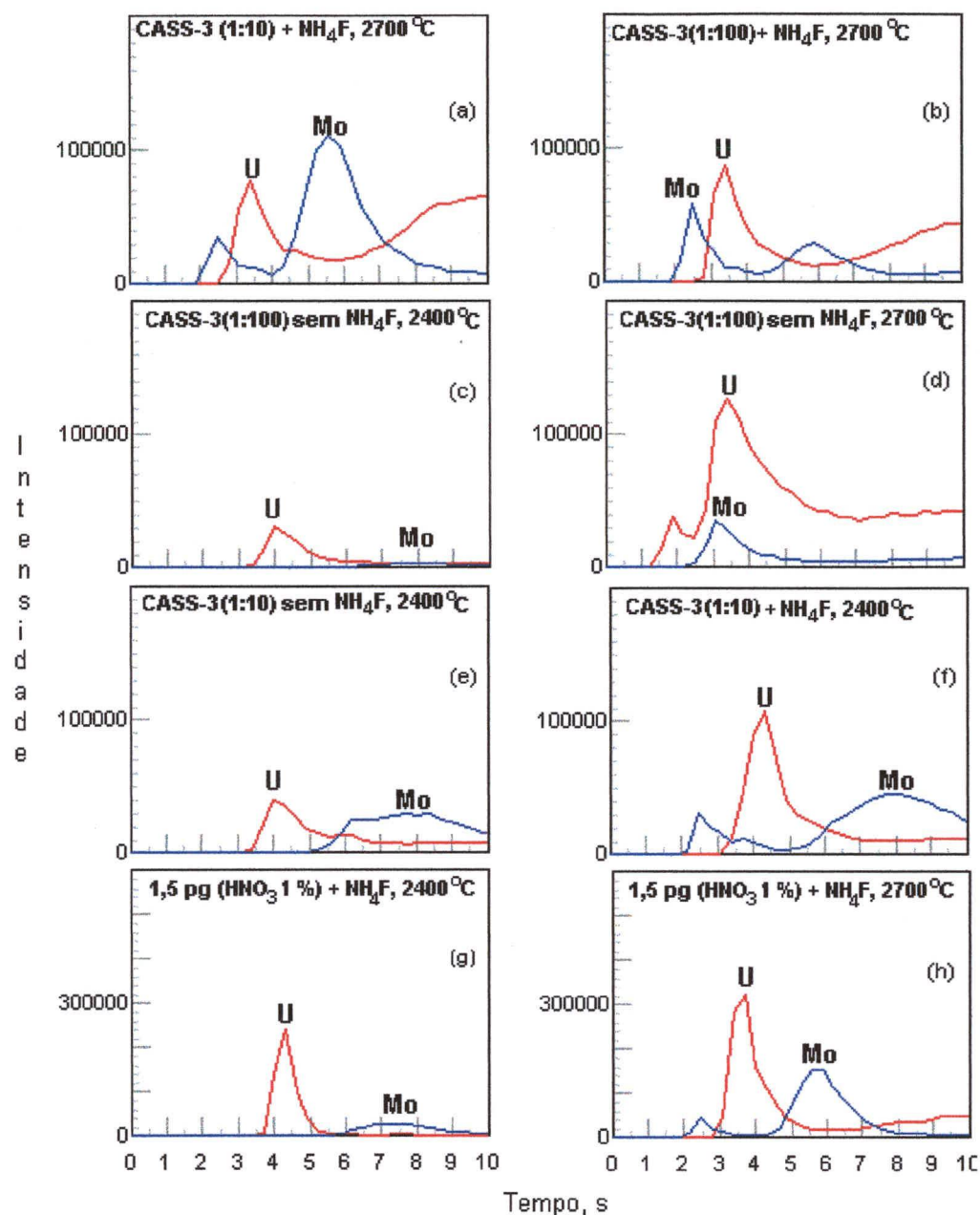


Figura 21. Sinais transientes de Mo e U; para (c-e) não foi usado NH_4F e as informações entre parênteses em (a-f) referem-se à diluição da amostra com HNO_3 1 % (v/v).

O NaCl , além de diminuir a intensidade do sinal, provoca um alargamento do sinal transiente, que nem sempre é constante para uma mesma concentração da amostra. Desta forma, a mais alta temperatura de pirólise possível deve ser empregada para a maior remoção possível do NaCl , pois na presença deste a intensidade do sinal do U é muito menor quando a temperatura de pirólise é abaixo de $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Os efeitos do NaCl sobre o U são contornáveis quando o interferente não estiver presente em concentrações altas, já que curvas analíticas

com boa linearidade foram obtidas, em meio contendo 600 e 1500 mg/L do sal. Observou-se que os perfis dos sinais transientes do U em HNO_3 1 % (v/v) e em NaCl 600 mg/L com 1 % (v/v) de HNO_3 eram semelhantes, sem deslocamento da linha base. À concentração de 1500 mg/L de NaCl, uma pequena elevação da linha base já ocorreu, mas o efeito pôde ser contornado através de correções com o branco. O mesmo não ocorreu quando água do mar foi introduzida no tubo de grafite, onde o sinal transiente do U mostrou-se demasiadamente alargado (já no primeiros ciclos de leitura), o efeito de memória alto e demasiadamente crescente, mesmo quando a amostra foi diluída até 100 vezes com solução de HNO_3 1 % (v/v). Na verdade, o efeito de memória parece o mesmo, tanto para a amostra diluída 20 ou 100 vezes. Conseqüentemente, a determinação de U na água do mar é muito difícil de ser realizada diretamente, o que pode ser constatado pelos resultados mostrados na Tabela 13, cujos DPRs são maiores do que 40 %.

Para o Mo, o efeito de memória observado foi pequeno (o sinal do branco aumentou menos que 20 % após 100 ciclos de leituras). Na presença de água do mar o sinal transiente do Mo demora mais para retornar à linha base (Fig. 21 a-d, f) do que na ausência desta (Fig. 21 g, h). Com um tempo de leitura de 12 s verifica-se o retorno do sinal transiente de Mo à linha base, mas como a perda da intensidade do sinal é pequena para um tempo de leitura de 8 s, esta última foi empregada. Além do que, um tempo de leitura muito longo diminui o tempo de vida útil do tubo de grafite, já que a temperatura de vaporização de 2700 °C é alta para o grafite. Ainda em relação ao Mo, verifica-se que o NH_4F aumenta significativamente a intensidade do seu sinal, principalmente quando a temperatura de vaporização é alta (Fig. 21 a, b, h), onde o primeiro pico somente aparece quando o modificador estiver presente no tubo de grafite. Provavelmente, na ausência do NH_4F , o composto que dá origem ao primeiro pico do Mo não é liberado do grafite, ou é liberado mais tarde. O aparecimento do primeiro pico de Mo, que ocorre na presença do NH_4F , não traz problemas porque o mesmo aparece tanto na ausência e presença da matriz, conforme pode ser observado na Fig 21 (a) e (h). Mesmo na presença do modificador químico, a temperatura de vaporização do Mo precisa ser alta, o que também pode ser observado na Fig. 20.

Pelo fato da concentração de Mo ser maior, em relação aos elementos discutidos no item anterior, a água do mar pode ser diluída, o que facilita a

determinação do Mo. A adição de NH_4F para minimizar a formação de carbetos de Mo e o ajuste de matriz feito com a adição de NaCl foram adequados para a determinação de Mo na água do mar diluída 1 + 19. Um excesso de NaCl (5 μL de NaCl 20000 mg/L) foi adicionado às soluções analíticas e amostra diluída para compensar os efeitos das outras espécies presentes na água do mar, possibilitando o emprego da calibração externa. Neste caso, o excesso de NaCl não ocasiona muitos problemas, uma vez que a temperatura de pirólise que pode ser empregada é alta (até 1500 °C). Apesar do alto conteúdo de sais (NaCl a 0,2 % e NH_4F a 2,5 %) que foram introduzidos no tubo de grafite, não foi verificado depósito de material sobre os cones de amostragem do espectrômetro, nem desgaste acelerado do tubo de grafite, sendo que mais de 400 ciclos de leitura puderam ser realizados com o mesmo tubo. Além do aumento de sinal, outra vantagem da adição de NH_4F é a melhoria da linearidade da curva analítica do Mo em HNO_3 1 % (v/v); o valor do R^2 passou de 0,9795 na ausência do modificador para 0,9992 na presença de NH_4F . Isto deve ser causado pela isoformação do Mo na presença do modificador, que torna a vaporização mais uniforme. Bons resultados para Mo foram ainda obtidos quando 0,25 mg de NH_4F foram utilizados, indicando a adequabilidade deste modificador.

4.1.2.2.2. Determinação de Boro

A concentração de B na água do mar, em comparação aos demais elementos estudados, é cerca de três ordens de grandeza maior. Assim, para a sua determinação, a amostra pode ser bastante diluída, o que facilita a determinação. Neste caso, a água do mar sintética pode ser mais facilmente utilizada para o ajuste de matriz.

As principais causas da perda de sensibilidade na determinação de B por GFAAS são a formação de compostos voláteis (H_2BO_3 , B_2O_3 , B_2O_2 , HBO_2 e BO)^{161,162} entre as temperaturas de 900 °C e 1600 °C, antes da atomização do B que é em torno de 2000 °C. Mas B pode ainda ser perdido por não vaporização entre 2000 °C e 2300 °C, devido à formação de B_4C , o qual é muito pouco volátil.¹⁹ Em ETV-ICP-MS, como é possível a vaporização dos compostos moleculares de B e a detecção do elemento, medindo-se o sinal entre 800 °C e

1800 °C pode-se evitar a perda de B.¹⁶² Entretanto, temperaturas de pirólise mais altas do que 800 °C precisam ser empregadas para a eliminação da matriz, e a melhor alternativa é o uso de modificadores químicos. Para este elemento não foi possível utilizar NH₄F como modificador químico (que foi usado para Mo e U), devido ao elevado sinal do branco e à impossibilidade de obtenção de curvas analíticas. Por outro lado, observou-se que o C₆H₁₂O₆ (manitol) é um bom modificador químico e carreador físico do B em ETV-ICP-MS, conforme já havia sido constatado por Wei et al.⁸⁹ O C₆H₁₂O₆ reage com o B e forma complexos do tipo [BMB]⁻², [BM₂]⁻, ou forma polimerizada [BM]_n⁻^{89,163}, que podem ser facilmente vaporizados. Entretanto, o C₆H₁₂O₆ atua como modificador químico no sentido de evitar a formação de compostos de B com o grafite (além de transportar eficientemente o B desde o forno de grafite até o plasma), mas não possibilita sempre o uso de altas temperaturas de pirólise.⁸⁹ Mas, a água do mar juntamente com C₆H₁₂O₆ torna possível o emprego de altas temperaturas de pirólise. Estes efeitos podem ser observados na Fig. 22. As substâncias Ca(NO₃)₂, CaCl₂ e MgCl₂, presentes na água do mar, atuam como modificadores químicos do B,¹⁶¹ permitindo o emprego de temperaturas de pirólise acima de 1000 °C.

A temperatura de pirólise adotada foi 1200 °C, porque abaixo desta o sinal transiente é pior (Fig. 24) na presença da quantidade de modificador químico que foi otimizada, provavelmente devido a efeito espaço-carga. A temperatura de vaporização foi fixada em 2000 °C, pois a temperaturas maiores não foi verificado aumento de sinal, conforme pode ser visto na Figura 22. O decréscimo da intensidade do sinal observado a partir de 2000 °C na Fig. 22 pode ser explicado por reações competitivas do B com o grafite ou com o modificador químico.²⁶ A temperaturas mais altas ocorre a liberação do B para a vaporização, independentemente de reação com o modificador, o que já havia sido sugerido por Wanner et al.²⁶, quando eles utilizaram NH₄F e CHF₃ como modificadores químicos. Estes autores também propuseram que a temperaturas de vaporização mais baixas, o B reage com estes modificadores químicos, formando compostos mais voláteis e prevenindo a formação de carbetos de B refratários. Em outro trabalho, Byrne et al.¹⁶² utilizaram Ni(NO₃)₂ como modificador químico para B, sendo a curva de temperatura de vaporização obtida por estes autores diferente

daquela mostrada na Fig. 22. No trabalho de Byrne et al.¹⁶² a intensidade do sinal do B foi máxima a 1800 °C, diminuindo até a temperatura de 2400 °C, estabilizando-se depois até 2600 °C. Segundo os autores, a diminuição da intensidade do sinal do B é, provavelmente, devida à formação de BO (a partir do modificador), ou BC, os quais não são dissociados no plasma. O aumento da intensidade do sinal do B na presença do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ foi, principalmente, devido à melhoria no transporte do analito para o plasma, tendo pouco efeito sobre a formação das espécies interferentes

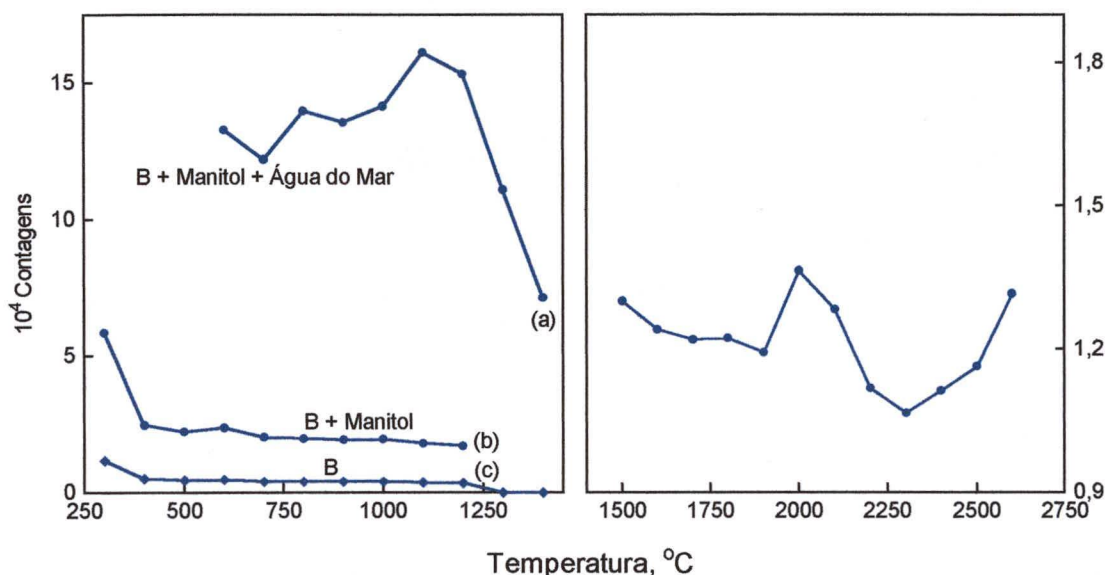


Figura 22. Curvas de temperatura de pirólise (figura à esquerda) de 10 µL de amostra CASS-3 diluída 1 + 99, na presença de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (a); 0,80 ng de B na presença de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ e ausência de água do mar (b) e 0,80 ng de B na ausência de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ e água do mar (c). A figura à direita mostra a curva de temperatura de vaporização de 0,8 ng de B na presença de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (temperatura de pirólise: 300 °C).

As quantidades dos modificadores químicos usadas foram 0,24 mg de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ e 5 µL de água do mar sintética diluída 1 + 19 com HNO_3 1% (v/v). Estas quantidades foram otimizadas de acordo com a Fig. 23, que mostra a intensidade do sinal do B em função da quantidade dos modificadores adicionados. A diminuição da intensidade do sinal do B na presença de quantidades maiores dos modificadores é possivelmente devida ao efeito espaço-carga e supressão do sinal pelo Na.

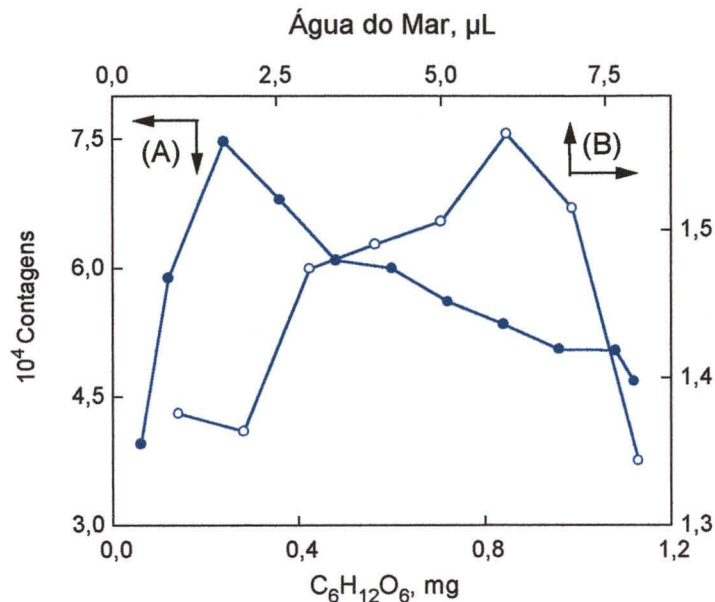


Figura 23. Intensidade do sinal do B na presença de $C_6H_{12}O_6$ (A) e água do mar sintética (diluída 20 vezes) + 0,24 mg de $C_6H_{12}O_6$ 3 % (B); $T_p = 200$ °C em (A) e 1200 °C em (B); $T_v = 2000$ °C.

Na Fig. 24, em (a) e (b), pode-se observar o efeito da temperatura de pirólise sobre o sinal transiente do B, sendo que a distorção do sinal a temperaturas de pirólise mais baixas é, provavelmente, devida a efeito espaço-carga, pois observou-se o mesmo comportamento para temperaturas de pirólise ainda mais baixas; em (b) e (c) pode-se notar o efeito da adição do $C_6H_{12}O_6$ à água do mar e em (d) e (e) aquele da vazão do gás interno, indicando que uma vazão alta de Ar e o $C_6H_{12}O_6$ favorecem o transporte do B para o plasma. A curva de temperatura de pirólise da Fig. 22 e os sinais transientes da Fig. 24 demonstram que substâncias presentes na água do mar e $C_6H_{12}O_6$ são bons modificadores químicos e carreadores do B.

A repetitividade das medidas foi testada fazendo-se 15 leituras consecutivas de uma solução analítica contendo 0,8 ng de B, na presença dos dois modificadores (0,24 mg de manitol + 10 µL de água do mar sintética diluída 100 vezes), sendo obtido DPR de 2,6 %, o que indica baixo efeito de memória (ou ausência) e a não formação de carbetos. Simultaneamente, foi medida a razão isotópica $^{11}B/^{10}B$, observando-se que esta varia e desvia-se do seu valor natural (Fig. 25). Isto ocorre principalmente porque o pico do sinal do isótopo ^{11}B sofre

sobreposição de parte da cauda do pico do ^{12}C (abundantemente presente). Assim sendo, o isótopo monitorado para a determinação de B nos materiais certificados foi o ^{10}B . A razão isotópica $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ é maior do que a natural também por causa do efeito de discriminação de massa (a transmissão do ^{11}B para o quadrupolo é maior do que a do ^{10}B), que é mais acentuado para os elementos leves, tais como o B.

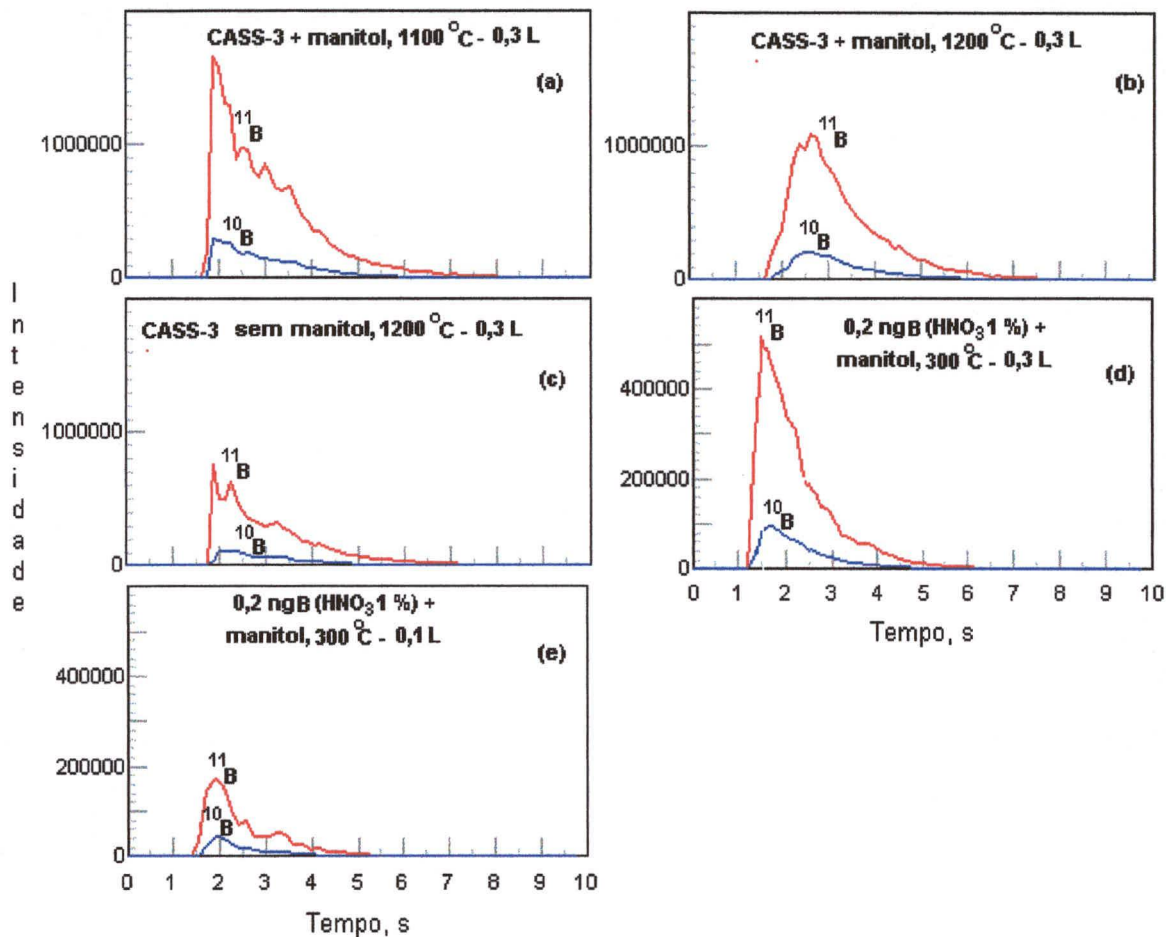


Figura 24. Sinais transientes de B; as temperaturas informadas são as da pirólise, para solução analítica ou amostra diluída 1 + 99 [com HNO₃ 1%, (v/v)]; 0,1 L e 0,3 L identificam as vazões do gás interno (no tubo de grafite) durante a etapa de vaporização.

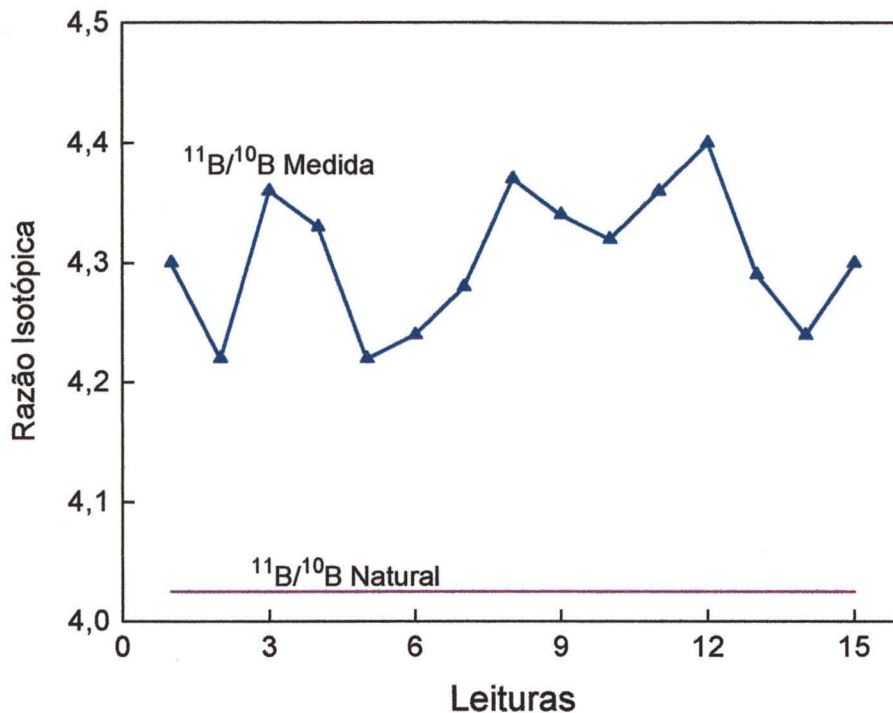


Figura 25. Variação da razão isotópica do $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ (0,8 ng) em 15 leituras consecutivas (na presença de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ e água do mar sintética).

Nas Tabelas 12 e 13 são mostrados os parâmetros analíticos e os resultados obtidos na determinação de Mo, U e B, na água do mar. Os valores das concentrações de B medidas nas amostras de água do mar pelo método desenvolvido foram comparados com os obtidos através da calibração por adição de analito em ETV-ICP-MS, e calibração externa por PN-ICP-MS (ajuste de matriz com água do mar sintética diluída 100 vezes). As concentrações de B medidas na água do mar foram concordantes nas três situações, estando também de acordo com valores citados na literatura.¹⁶⁴ Nas Tabelas 12 e 13 pode-se observar que os resultados do Mo são bons, sendo que para o cálculo do LD foi considerada a diluição da amostra (20 vezes). Por outro lado, os resultados do U não são bons quanto à sensibilidade, precisão e linearidade da curva analítica. Observa-se que a inclinação da curva analítica do U é baixa [normalmente este valor é acima de $100.000 (\mu\text{g}/\text{L})^{-1}$ na ausência de NaCl], por causa da excessiva carbetação na presença de NaCl. A sensibilidade do B também não é boa, mas isto é devido à baixa ionização do elemento (58 %¹) no plasma de Ar, a sua baixa transmissão para o quadrupolo e à baixa abundância natural do isótopo monitorado. A diluição

da amostra não foi considerada no cálculo do LD do B, uma vez que a amostra foi diluída porque a concentração do B é alta, e não para eliminar os efeitos da matriz.

Tabela 12. Parâmetros de medida dos isótopos na água do mar S é a sensibilidade (inclinação) da curva analítica e R o seu coeficiente de regressão linear).

Analito	LD*, µg/L	Curva Analítica, µg/L	R ²	S, contagens/µgL ⁻¹
⁹⁸ Mo	0,15	0,1 - 0,4	0,9990	46684
²³⁸ U	0,6	0,1 - 0,2	0,9795	22508
¹⁰ B	0,68	10 - 40	0,9997	206

* Considerando-se um fator de diluição de 20 vezes

Tabela 13. Análise de materiais certificados por ETV-ICP-MS (resultados em µg/L, n = 10; para a determinação de B a amostra foi diluída 100 vezes, e 20 vezes para Mo e U).

		Amostra	
		CASS-3	NASS-4
¹⁰ B*	Medido	3,90 ± 0,10	3,78 ± 0,18
	Certificado	-	-
⁹⁸ Mo	Medido	8,35 ± 0,47	8,32 ± 0,58
	Certificado	8,95 ± 0,26	8,84 ± 0,60
²³⁸ U	Medido	2,60 ± 1,2	3,2 ± 1,6
	Certificado	2,84**	2,68 ± 0,12

* em mg/L; ** valor informado

4.2. Determinação de Cu, Cd, As(III), Se(IV), Pb, Bi e Tl por FIA-ETV-ICP-MS

4.2.1. Parâmetros da Pré-Concentração e Eluição

Para avaliar a eficiência do sistema FIA desenvolvido, inicialmente foi processada uma solução analítica contendo 0,5 µg/L dos analitos, onde foi verificado que as intensidades dos sinais da maioria dos isótopos eram altas, principalmente as de Ag, Au, Bi e Pb. Isto demonstrou uma boa eficiência de pré-concentração, e que o próprio ligante presente no eluato funciona como um bom carreador do analito desde o forno de grafite até o plasma. Assim sendo, a concentração dos analitos nas soluções analíticas posteriormente utilizadas foi menor que 0,5 µg/L.

Testes da vazão da amostra (mantendo-se o tempo de pré-concentração fixo em 60 s) indicaram que há um aumento crescente do sinal do analito com o aumento da vazão até 4,0 mL/min, entretanto optou-se em usar uma vazão mais baixa (2,3 mL/min) devido ao aumento de pressão no sistema. O tempo de pré-concentração foi fixado em 60 s, devido à obtenção de consideráveis fatores de enriquecimento (FE) para a maioria dos elementos e, principalmente, à compatibilidade com o tempo do programa do forno de grafite. Mas, conforme será visto adiante, quantidades de amostra muito maiores poderiam ser processadas até ser atingida a saturação da coluna.

Na Fig. 26 é mostrado o efeito da concentração do ligante (DDTP), indicando que a concentração de 0,2 % (m/v) já é suficiente para complexar a maioria dos elementos estudados. Como a pré-concentração de Cd e Tl aumenta significativamente com o aumento da concentração de DDTP, nas posteriores medidas foi utilizada solução de DDTP a 0,7 %, quando estes dois elementos foram determinados juntamente com outros. Para Au, Ag e Se(IV), quando determinados separadamente, a concentração de DDTP foi 0,2 %. A lavagem da coluna de pré-concentração para a remoção da solução da amostra retida no volume intersticial da coluna foi feita com a própria solução do ligante [acidificada em linha com HNO₃ 4 % (v/v)] para evitar que os complexos formados com os analitos e o DDTP (M-DDTP), fossem eluídos antes da eluição com CH₃OH (principalmente os complexos de As, Cu e Tl que são parcialmente eluídos com água ou solução ácida).¹⁶⁵

Em relação à acidez, pode-se observar na Fig. 27 que a mesma pode ser elevada, para a maioria dos elementos estudados, com exceção do Se, Cu e Tl. Para Cu, melhores resultados são obtidos sem a adição do ácido à amostra (a quantidade de ácido adicionado à solução de DDTP para purificação já é suficiente para a complexação), porém mesmo com a diminuição da intensidade do sinal, a concentrações maiores de HNO₃, é ainda possível medir a concentração de Cu na solução analítica. Ainda em relação a este elemento, foram medidos sempre os seus dois isótopos, tendo-se em vista a posterior análise da água do mar, quando a eficiente remoção da matriz pôde ser avaliada pela ausência de Na. O sinal do último pode ser monitorado através da m/z 63 por causa do íon poliatômico ⁴⁰Ar²³Na, o qual interfere sobre o isótopo 63 do Cu.

Para medir a concentração de Se(IV) foi monitorado o isótopo 77 do Se porque este é o mais livre de interferências por íons poliatômicos formados a partir do gás do plasma e de interferência isobárica pelo Kr.³⁷ O maior interferente do ⁷⁷Se é o Cl, mas este é adequadamente eliminado no processo de separação da matriz. Tendo-se em vista a análise multielementar a concentração de HNO₃ escolhida foi 3 % (v/v). Foi utilizado também HCl 3 % (v/v) para Au e HCl 1 % (v/v) para Se(IV), na determinação destes analitos na água do mar. As concentrações de HCl foram também otimizadas, da mesma forma que as de HNO₃.

Ainda com relação à acidez, um outro teste foi realizado, onde quantidades crescentes de HNO₃ [até 10 % (v/v)] foram misturadas com a solução de DDTP, em linha, sendo que neste caso não foi adicionado HNO₃ à solução analítica. Com este procedimento verificou-se que as intensidades dos sinais dos analitos eram 20 % menores para a maioria dos elementos, com exceção para o Cu. Isto, comparando-se com os sinais dos analitos obtidos quando a solução analítica foi acidificada antes da pré-concentração, e a solução de DDTP acidificada em linha com HNO₃ 4 % (v/v). Desta forma, o procedimento adotado foi utilizar-se uma solução de HNO₃ 4 % (v/v) para acidificar a solução do ligante antes deste passar pela coluna de purificação (sendo a purificação do ligante possível se a solução deste for ácida), e ainda acidificar a amostra com HNO₃ à concentração final de 3 % (v/v). A adição do ácido foi feita somente momentos antes do processamento

da amostra para reduzir a possibilidade da oxidação do As(III) e Se(IV), uma vez que estes elementos somente complexam com o DDTP sob esta forma.

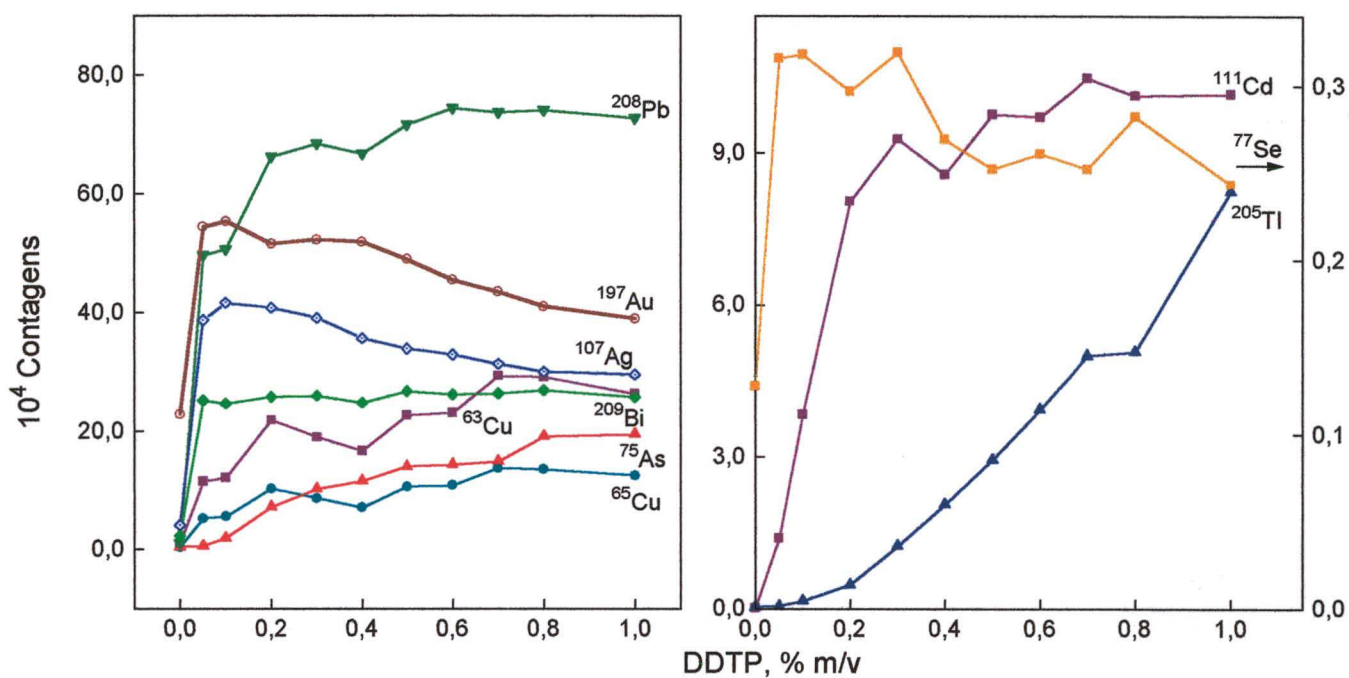


Figura 26. Influência da concentração de DDTP na pré-concentração: 0,01 $\mu\text{g/L}$ de Bi, Ag e Au; 0,05 $\mu\text{g/L}$ de Pb e Se; 0,1 $\mu\text{g/L}$ de Tl e Cd e 0,3 $\mu\text{g/L}$ de As e Cu, em HNO_3 % (v/v).

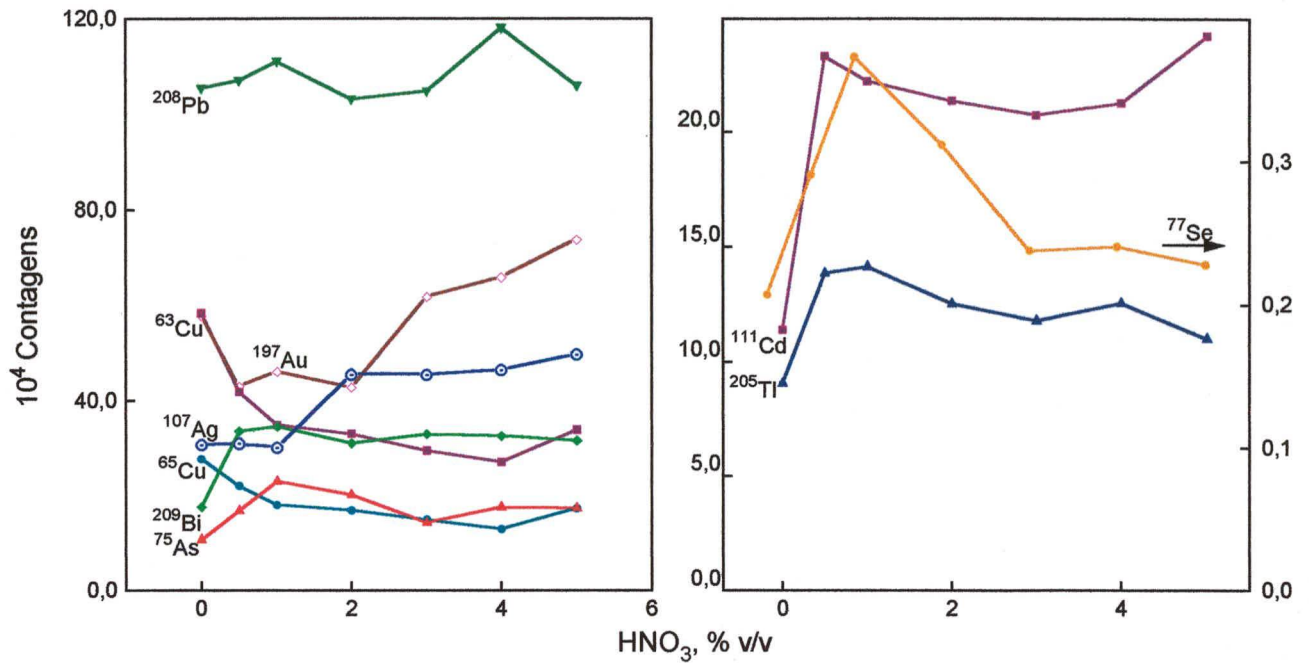


Figura 27. Influência da concentração de HNO_3 na pré-concentração: 0,02 $\mu\text{g/L}$ de Bi; 0,01 $\mu\text{g/L}$ de Ag e Au; 0,1 $\mu\text{g/L}$ de Pb; 0,05 $\mu\text{g/L}$ de Se; 0,2 $\mu\text{g/L}$ de Tl e Cd e 0,4 $\mu\text{g/L}$ de As e Cu, com DDTP a 0,7 % (para Au e Ag esta foi 0,2 %).

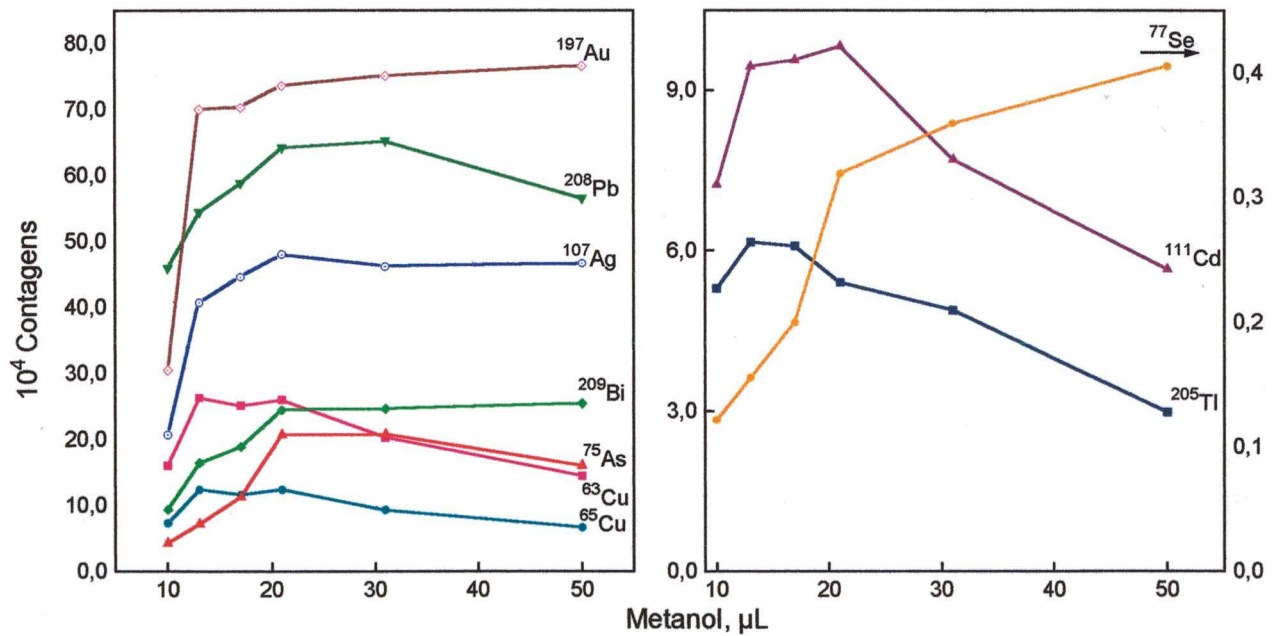


Figura 28. Eluição dos complexos M-DDTP em função do volume de metanol: 0,01 $\mu\text{g/L}$ de Bi, Ag e Au; 0,05 $\mu\text{g/L}$ de Pb e Se; 0,1 $\mu\text{g/L}$ de Tl e Cd e 0,3 $\mu\text{g/L}$ de As e Cu, em HNO_3 3,0 % (v/v).

Testes de acidez também foram feitos com HCl, observando-se que a intensidade do sinal do Au é semelhante àquela obtida em meio HNO₃, entretanto em meio HCl o sinal é mais estável. Ou seja, ao longo do tempo observou-se que a intensidade do sinal do Au diminuiu, estando ele presente numa solução de HNO₃ 1 % (v/v). Assim sendo, para amostras digeridas com HNO₃ este efeito deve ser levado em conta, e o mesmo tratamento deve ser dado às soluções analíticas e amostra. Por outro lado, observou-se que o efeito de memória do Au é razoavelmente menor quando é usado HNO₃. O efeito de memória do Au pode ser atribuído à ligação deste com grupos OH⁻ livres da sílica,¹⁶⁶ isto é, aqueles que não foram recobertos com C₁₈. Assim sendo, é necessário um tempo de lavagem maior para o Au. Este efeito de memória também aumenta o LD, pois conforme será visto adiante, é o elemento que apresenta o maior FE, mas o seu LD é igual ao da Ag, a qual possui um FE menor. Para os demais analitos, com exceção do Se (a intensidade do sinal do Se aumenta em meio HCl), as intensidades dos sinais são menores quando o HCl é utilizado, sendo que o TI não complexa neste meio.

O fato do DDTP complexar em diferentes concentrações de HNO₃ é uma vantagem, pois este ácido é o que ocasiona menos interferências em ICP-MS.¹ Além disso, não é necessário adicionar tampão às soluções, tornando o sistema FIA mais simples, uma vez que, na maioria dos casos, estas soluções também precisam ser purificadas. Observou-se que o DDTP degrada-se lentamente (período de tempo superior a 8 h) em HNO₃ 3 % (v/v), o que pôde ser constatado pelo odor de H₂S, produto resultante da hidrólise do DDTP, porém não foi observada alteração na sua capacidade de complexação quando uma solução a 0,7 % foi utilizada. Assim sendo, para garantir a estabilidade do DDTP e minimizar contaminações, fez-se a sua acidificação e purificação em linha.

Tendo-se em vista que o tubo de grafite suporta uma quantidade relativamente pequena de solução, o volume de eluente deve ser limitado, todavia não é tão rigoroso como em GFAAS, uma vez que nesta é geralmente usada a plataforma de L'vov para analitos voláteis, reduzindo a capacidade do tubo. Através da Fig. 28 pode-se observar que a eluição da maioria dos complexos M-DDTP retidos na coluna ocorre quantitativamente com menos de 30 µL de CH₃OH. O pequeno volume necessário para a eluição dos complexos é devido ao

pequeno tamanho da coluna e à completa remoção da solução (na linha) com ar antes da eluição com CH₃OH. A eluição dos complexos é desfavorecida quando o CH₃OH é misturado com H₂O porque ocorre diluição do mesmo, devido a sua dispersão na fronteira com a água (caso a água não fosse removida da linha). Salienta-se que o CH₃OH diluído não elui quantitativamente os complexos de DDTP adsorvidos sobre a sílica-C₁₈. Além do que, com a remoção da solução pelo ar, é fácil definir o momento da dispensação do eluato no tubo de grafite (momento exato de sua introdução no tubo de grafite), bem como o volume exato de eluente. É importante enfatizar que a eliminação adequada de Na do sistema somente foi obtida quando a primeira fração do CH₃OH foi aspirada com ar através da válvula V₅ (Fig. 8(D)). Isto porquê, na interface entre a solução da amostra e o CH₃OH, na etapa da pré-concentração, ocorre difusão de Na da amostra (água do mar) para o CH₃OH (ponto de confluência d, Fig. 8). Assim, no momento da eluição uma certa quantidade de Na está presente no CH₃OH. Isto foi claramente evidenciado pela supressão dos sinais de alguns analitos, principalmente os do Pb e Bi, e aumento significativo da razão isotópica natural do ⁶³Cu/⁶⁵Cu (por causa do íon poliatômico ⁴⁰Ar²³Na). Na Tabela 14 pode ser observado que quando o Na não é eficientemente separado, a razão isotópica ⁶³Cu/⁶⁵Cu aumenta. A remoção efetiva do Na do sistema somente ocorreu quando a primeira fração do CH₃OH usado como eluente foi aspirada através da válvula V₅ (Fig. 8(D)). Isto confirma que, de fato, ocorria difusão do Na da amostra na primeira fração de CH₃OH.

A diminuição das intensidades dos sinais da maioria dos elementos com o aumento de volume de eluente não é devido a perdas do analito por transbordamento da solução nas extremidades do tubo de grafite, uma vez que isto não foi verificado. Além do que, a introdução do eluato foi feita com forno aquecido à 90 °C, possibilitando a introdução de volumes ainda maiores. Uma possível explicação para a diminuição da intensidade do sinal pode ser o efeito espaço-carga, ou problemas de autonucleação dos “clusters” responsáveis pelo transporte do analito, pois com o aumento do volume de eluente, possivelmente, uma maior quantidade de DDTP livre, que também fica retido na coluna, é eluído, vaporizado e posteriormente introduzido no plasma.

Tabela 14. Razão Isotópica do $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ nos diferentes meios.

Amostra	Razão $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ medida (n = 5)
Razão isotópica natural	2,24
Cu em HNO_3 1% (2,0 $\mu\text{g/L}$), injeção direta no forno de grafite	2,08
Cu em HNO_3 3% (0,3 $\mu\text{g/L}$), após pré-concentração	2,12
Cu em HNO_3 3% (branco), após pré-concentração	2,19
Cu em CASS-3, após pré-concentração (aspiração do metanol)	2,23
Cu em CASS-3, após pré-concentração (sem aspiração do metanol)	3,68

Apesar da pequena quantidade de material sorvente usado na coluna observou-se que a mesma possui uma grande capacidade de sorção, o que pode ser constatado pela Fig. 29, onde há um comportamento quase linear entre a intensidade do sinal e a concentração dos analitos estudada. Era esperado que a saturação da coluna fosse atingida ainda antes, isto é, para concentrações mais baixas dos analitos. Concentrações mais elevadas não foram investigadas devido aos elevados sinais obtidos para a maioria dos elementos e a problemas de efeito de memória, só observados quando as concentrações eram altas.

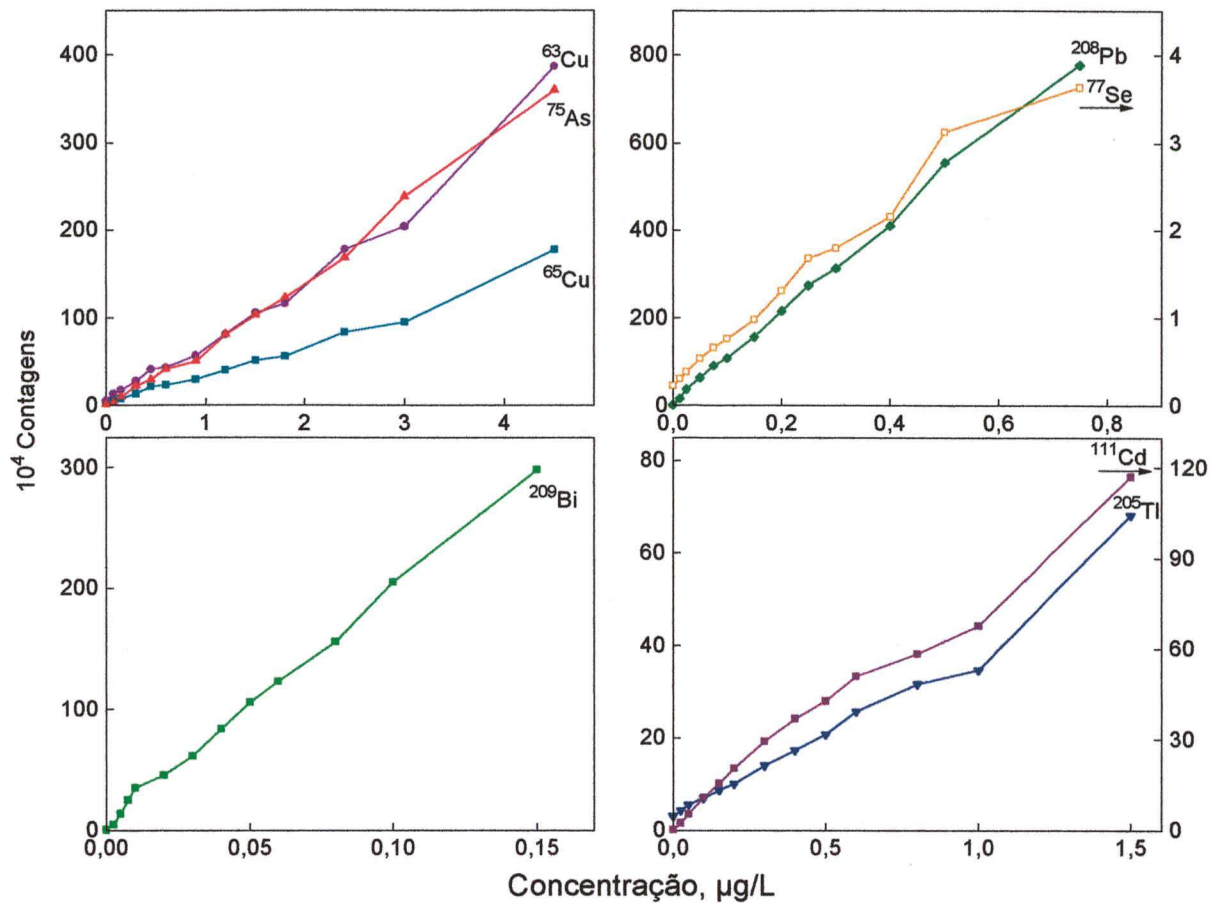


Figura 29. Capacidade de sorção da coluna, com DDTP a 0,7 %, HNO₃ a 3,0 % (v/v) e 25 µL de eluente.

4.2.2. Parâmetros do Forno de Grafite

As curvas de temperatura de pirólise da Fig. 30 demonstram que, com exceção do Cu e Pb, altas temperaturas de pirólise não podem ser empregadas. O Pb é um elemento volátil, sendo perdido a baixas temperaturas de pirólise.⁸² Neste caso, é provável que o próprio DDTP atue também como modificador químico do Pb. De qualquer forma, como a maioria dos elementos estudados são removidos do tubo de grafite a baixas temperaturas, escolheu-se a temperatura de pirólise de 300 °C, não sendo necessário adicionar-se modificador químico. A adição do modificador químico teria que ser feita manualmente, uma vez que este danificaria a coluna de pré-concentração, ao passar por esta. A solução do modificador também não poderia ser pipetada pelo amostrador automático, tendo-se em vista

que no lugar do pipetador foi colocada a própria coluna de pré-concentração. Além disso, temperaturas de pirólise mais elevadas não são necessárias, uma vez que a matriz é eficientemente separada pelo sistema FIA. Em relação à temperatura de vaporização, de acordo com a Fig. 30, é verificado aumento de sinal para Cd e Tl a temperaturas mais altas, e assim sendo, escolheu-se 2300 °C para esta etapa. Também foram otimizadas as vazões dos gases interno e carreador, onde verificou-se que as intensidades dos sinais foram maiores à vazão de Ar de 0,3 L/min (como gás interno na etapa da vaporização) e a 0,9 L/min (como gás carreador), perfazendo uma vazão total de 1,2 L/min. Para Cu, o aumento de sinal com o aumento da vazão não foi tão significativo, já que este elemento não é tão volátil. O transporte do vapor dos elementos mais voláteis é favorecido por vazões mais altas, conforme será visto adiante.

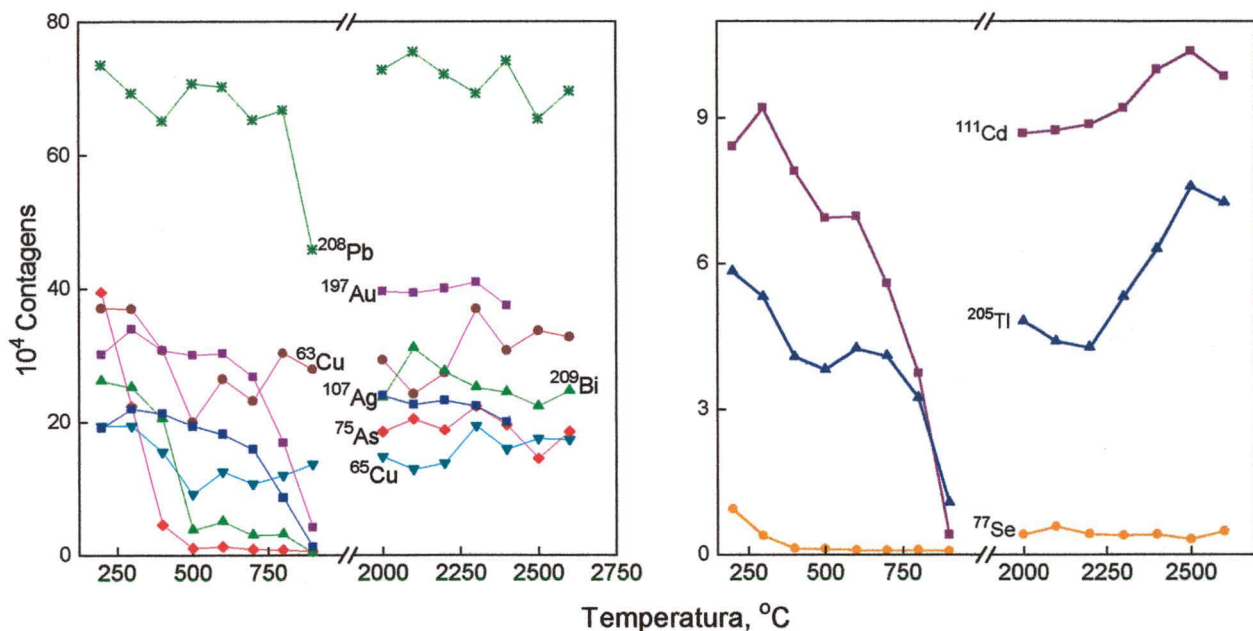


Figura 30. Curvas de temperatura de pirólise e vaporização: 0,01 µg/L de Bi, Ag e Au; 0,05 µg/L de Pb e Se; 0,1 µg/L de Tl e Cd e 0,3 µg/L de As e Cu, em HNO₃ 3,0 % (v/v) e DDTP 0,7 % (para Ag e Au esta foi 0,2 %).

4.2.3. Figuras de Mérito Obtidas

Curvas analíticas com boa linearidade (empregando calibração externa) e baixos LDs foram obtidos para todos os elementos estudados (Tabela 15).

Observou-se que o sistema tem boa repetitividade (DPR inferior a 10 %, para 6 leituras consecutivas de amostra de água do mar), versatilidade e robustez, podendo serem efetuados, pelo menos, 400 ciclos de pré-concentração com a mesma coluna, sem que ocorram variações significativas nas intensidades dos sinais dos analitos. As características deste sistema são mostradas na Tabela 16. Além disso, o tempo (152 s) de um ciclo de separação e pré-concentração (do sistema FIA) é compatível com tempo de um ciclo do vaporizador eletrotérmico e leitura feita pelo espectrômetro de ICP-MS. Também, não foi observado depósito de material na interface do espectrômetro, nem alterações nas intensidades dos sinais dos isótopos por um longo e intenso período de trabalho (superior a um mês). Assim, não foi necessário fazer qualquer ajuste da voltagem da lente iônica, limpeza dos cones da interface e linha de transporte do vapor da amostra; ao contrário do que ocorre quando a água do mar é analisada diretamente. Valderi et al.¹⁶⁵, utilizando sistema FIA semelhante ao usado neste trabalho e o próprio DDTP como ligante, também constataram a necessidade de se fazer a limpeza da interface do instrumento, bem como o ajuste da voltagem da lente iônica após um determinado período de trabalho, quando o eluato (CH₃OH) era introduzido no plasma através da PN.

Devido à remoção da matriz e às baixas temperaturas empregadas, o mesmo tubo de grafite foi usado por mais de 800 ciclos de leitura. A eficiência da separação da matriz pode ser observada através dos sinais transientes da Fig. 31, onde se observa que os perfis são semelhantes, nas soluções analíticas e amostra. Entretanto, pode-se observar que o As e o Tl não são complexados quantitativamente com o DDTP em meio à água do mar.

Todos os elementos estudados foram eficientemente pré-concentrados em solução de HNO₃ 3 % (v/v), com FE de 16 a 356 vezes, dependendo do elemento. O FE foi calculado a partir da comparação dos sinais obtidos quando 20 µL de solução analítica contendo 2,0 µg/L dos analitos + 10 µL de solução de Pd a 0,01 % foram introduzidos diretamente no forno de grafite (sem passar pelo sistema de pré-concentração), com os sinais obtidos a partir de um ponto qualquer da curva analítica (passando pelo sistema de pré-concentração). Porém, conforme já mencionado, em meio salino (água do mar) o As e Tl não são complexados eficientemente. Isto ficou demonstrado através dos testes de recuperação, onde a

mesma foi abaixo de 20 %, enquanto que para os demais elementos foi de 90 a 110 %.

As concentrações medidas nas amostras CASS-3 e NASS-4 estão de acordo com os valores certificados, salientando-se que os valores certificados de Se(IV) somente foram obtidos quando a curva analítica foi feita em solução de HCl. Quando foi utilizado HNO₃, os valores obtidos foram sempre maiores que os certificados, provavelmente porque o Se(IV) é complexado diferentemente nestes dois meios, sendo a intensidade do sinal do Se maior na presença de HCl. As concentrações de Ag e Au (não certificadas) também foram medidas através de separação da matriz e pré-concentração do analito, utilizando sistema FIA para a introdução do eluato no plasma,¹⁶⁵ sendo os resultados obtidos concordantes com os do método proposto.

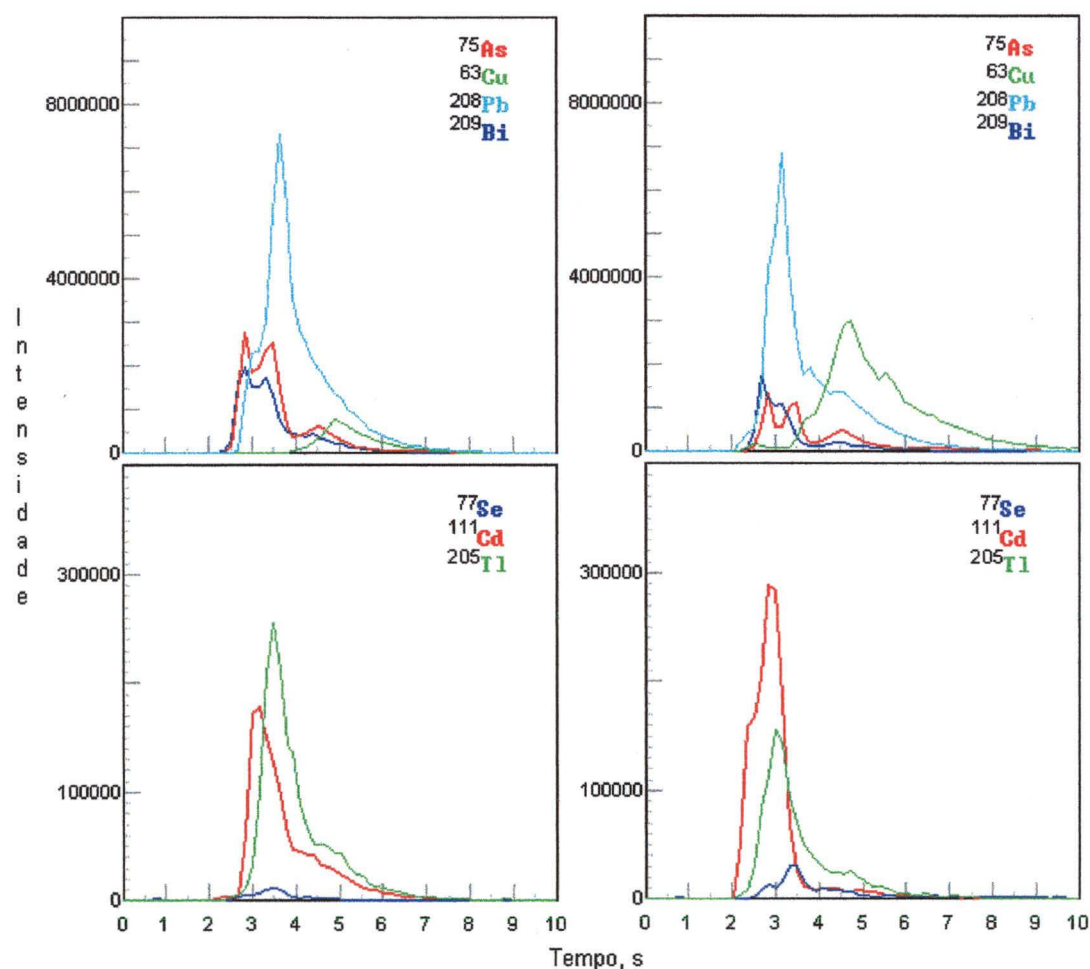


Figura 31. Sinais transientes: à esquerda, água do mar (NASS-4) adicionada de 2,5 ng de Se e Pb; 5,0 ng de Tl e Cd; 7,5 ng de As e Cu e 0,5 ng de Bi; à direita, solução analítica com 2,5 ng de Se e Pb; 5,0 ng de Tl e Cd; 7,5 ng de As e Cu e 0,5 ng de Bi.

Tabela 15. Características analíticas obtidas com o sistema FI-ETV-ICP-MS.

Isotopo	Parâmetros			
	LD (µg/L)	FE	R	Curva Analítica (µg/L)
⁶³ Cu	0,005	52	0,9990	0,075 - 0,6
⁶⁵ Cu	0,004	52	0,9992	0,075 - 0,6
⁷⁵ As(III)	0,008	166	0,9990	0,0125 - 0,1
⁷⁷ Se(IV)	0,005	70	0,9993	0,0125 - 0,4
¹⁰⁷ Ag	0,00015	163	0,9999	0,005 - 0,020
¹⁹⁷ Au	0,00015	356	0,9990	0,005 - 0,020
¹¹¹ Cd	0,0002	45	0,9990	0,025 - 0,15
²⁰⁵ Tl	0,007	16	0,9991	0,025 - 0,2
²⁰⁸ Pb	0,0003	132	0,9990	0,0125 - 0,1
²⁰⁹ Bi	0,00006	280	0,9999	0,0025 - 0,02

Tabela 16. Parâmetros do sistema FI-ETV-ICP-MS.

vazão da amostra, mL/min	2,3
tempo de pré-concentração, s	60
consumo de reagente, mL:	
DDTP, 0,2 - 0,7 % (m/v)	1,1
CH ₃ OH	0,025
HNO ₃ 4 % (v/v)	0,5
frequência de amostragem, h ⁻¹	22

Tabela 17. Resultados da análise dos materiais certificados, em $\mu\text{g/L}$ ($n = 6$).

Isótopo	CASS-3		NASS-4	
	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido
^{65}Cu	$0,517 \pm 0,062$	$0,560 \pm 0,07$	$0,228 \pm 0,011$	$0,217 \pm 0,09$
$^{77}\text{Se(IV)}$	$0,020 \pm 0,005$	$0,027 \pm 0,002$	0,018 (informado)	$0,021 \pm 0,003$
^{107}Ag	-	$0,0048 \pm 0,0004$	-	$0,0019 \pm 0,0001$
^{197}Au	-	$0,0076 \pm 0,001$	-	$0,059 \pm 0,002$
^{111}Cd	$0,030 \pm 0,005$	$0,026 \pm 0,006$	$0,016 \pm 0,003$	$0,011 \pm 0,004$
^{208}Pb	$0,012 \pm 0,004$	$0,014 \pm 0,005$	$0,013 \pm 0,005$	$0,014 \pm 0,005$
^{209}Bi	-	< LD	-	< LD

A separação da matriz e pré-concentração do Cr, Fe, Ti, V, Mn, Zn, Ni, Co, B, Mo e Ge não foram feitos porque observou-se que estes elementos não são complexados eficientemente pelo DDTP. Para U, tendo-se em vista o problema da formação de carbetos, o uso da ETV (com forno de grafite) não é uma boa escolha, e assim o comportamento deste elemento também não foi estudado, muito embora também complexa com o DDTP.¹⁶⁵

5. APLICAÇÃO DAS METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS PARA ANÁLISE DE ÁGUA DO MAR

Como uma aplicação das metodologias desenvolvidas, foram analisadas várias amostras de água do mar, coletadas no litoral que fica entre Torres (RS) e São Francisco do Sul (SC), incluindo vários pontos da Ilha de Santa Catarina. As amostras foram coletadas por professores e estudantes do Departamento de Bioquímica da UFSC.

Como pode ser observado na Tabela 18, as concentrações do Fe e Ti foram medidas diretamente em todas as amostras, enquanto que as do Se e Cr, monitoradas pelos isótopos ^{77}Se e ^{50}Cr , somente foram detectadas e medidas nas mais poluídas. Como no caso das amostras certificadas (CASS-3 e NASS-4), as concentrações destes elementos estão abaixo do LD do método direto, na maioria das amostras analisadas.

Para as amostras 1 a 9, cujas concentrações de Cu estão próximas ou abaixo do LD (do método direto), a determinação de Cu foi feita após separação da matriz e pré-concentração do analito. Para as demais amostras, a concentração do Cu foi determinada diretamente por ETV-ICP-MS. Por outro lado, as concentrações de Se(IV), Cd, Bi e Pb foram medidas em todas as amostras após separação da matriz e pré-concentração do analito. Foi possível medir a concentração de Cr em algumas amostras, monitorando-se o isótopo ^{50}Cr , mesmo na presença de concentrações mais altas de Ti do que de Cr, possivelmente porque o último forma carbetos e óxidos refratários. Assim, a intensidade do sinal do ^{50}Cr é maior do que a do ^{50}Ti , mesmo para uma concentração mais alta de Ti na amostra, muito embora as abundâncias naturais dos dois isótopos sejam próximas (^{50}Ti : 5,4 % e ^{50}Cr : 4,34 %), bem como o grau de ionização dos mesmos no plasma de Ar (em torno de 100 %¹). A correção da interferência isobárica do Ti sobre o Cr foi feita pelo *software* do próprio instrumento.

Determinou-se Zn e Pb diretamente nas amostras "poluídas" e diluídas 1 + 19, por adição de analito, porém as intensidades dos sinais obtidos foram muito baixas, provavelmente por causa da supressão de sinal causada pelo Na. Mesmo assim, foi possível calcular o LD, os quais foram 2,2 µg/L para Zn e 1,74 µg/L para Pb. De fato, nas amostras com concentrações mais altas de Pb (11 e 17), os valores medidos através da análise direta da amostra (diluída 1 + 19) foram concordantes com os medidos após a separação da matriz. As concentrações de Ag e Au não foram determinadas nas amostras de água do mar não certificadas, tendo-se em vista que estes elementos geralmente não são utilizados para investigar a poluição ambiental.

Salienta-se que as amostras mais poluídas precisaram ser diluídas antes de ser feita a separação da matriz, uma vez que ocorre saturação da coluna devido à alta concentração de alguns dos elementos estudados (Pb, Cu), além de outros que também formam complexos com o DDTP (como, por exemplo, Sn). Além disso, a matéria orgânica presente na amostra também fica retida na coluna, dificultando a determinação. Por outro lado, sem a separação da matriz e pré-concentração do analito, a determinação das concentrações de Cd e Bi não foi possível, mesmo para as amostras aparentemente mais poluídas (11 e 17). Estas mesmas amostras foram também diluídas para aqueles elementos cujas

concentrações podem ser determinadas sem separação de matriz (Fe, Mn, Co, V, Ti, Cr, Cu, Ni, As, Mo, e B). Isto evitou a contaminação do sistema (espectrômetro, linha de transporte e ETV), além de proteger o detector (a vida útil deste depende da quantidade de íons detectados, o qual é limitado).

Como o objetivo deste trabalho foi estudar o uso da ETV para a introdução da amostra no plasma, com o intuito de eliminar interferências observadas em ICP-MS e verificar a aplicabilidade da ETV-ICP-MS para amostras que não podem ser analisadas diretamente por PN-ICP-MS, e não o de monitorar a poluição ambiental, estudos mais detalhados quanto à coleta e preparo das amostras não foram feitos. Do ponto de vista ambiental, os resultados obtidos indicam que alguns locais podem estar mais poluídos que outros. Muito embora as concentrações de alguns elementos sejam bastante baixas, é possível notar significativas diferenças. É interessante notar que as concentrações de B e Mo não são significativamente mais altas nas amostras onde os outros elementos estão presentes em concentrações mais altas, talvez porque estes nutrientes do solo não são abundantes nas regiões de coleta das amostras. Mas, os resultados obtidos para todos os elementos não são conclusivos, pois foi observado que a maior fração dos metais parece estar no sedimento. Isto foi constatado através do aumento da concentração medida quando amostras que continham sedimento eram agitadas (11 e 17). Em vista disto, estas amostras foram analisadas somente após a decantação do sedimento (após 24 h de repouso), utilizando-se a solução límpida para a análise. Devido à necessidade de conservação da amostra em meio ácido ($\text{pH} < 2$), o que evita a adsorção dos metais nas paredes do frasco de coleta, bem como a hidrólise dos metais, os resultados obtidos certamente representam a concentração dos metais na água e mais a fração possivelmente extraída do material decantado. Por outro lado, se a amostra fosse coletada, imediatamente filtrada e somente depois acidificada, correr-se-ia facilmente o risco de contaminar a amostra, uma vez que não se dispunha de ambientes adequadamente limpos (laboratórios classe 10 ou 100).^{151,167} O elevado DPR do Fe é a provável consequência da contaminação que ocorre no ambiente do laboratório. De qualquer forma, mesmo que os resultados obtidos não sejam conclusivos, dão uma boa indicação de que a concentração de diversos elementos é relativamente elevada em certos locais, indicando que ali a poluição é muito

mais pronunciada, e assim estudos mais detalhados podem ser feitos através da análise de amostras coletadas nestes locais.

Tabela 18. Análise das amostras de água do mar do litoral do sul do Brasil (as incertezas são o desvio padrão de 10 medidas feitas em horários diferentes). Todos os resultados são em $\mu\text{g/L}$.

ANALITO	AMOSTRAS			
	1	2	3	4
⁵⁸ Ni	0,61 ± 0,15	0,25 ± 0,09	0,57 ± 0,17	0,45 ± 0,10
⁵⁹ Co	0,18 ± 0,052	0,11 ± 0,010	0,28 ± 0,047	0,23 ± 0,030
⁵¹ V	2,83 ± 0,31	2,49 ± 0,11	2,40 ± 0,39	2,30 ± 0,10
⁵⁵ Mn	55,5 ± 3,10	31,4 ± 2,3	28,8 ± 2,0	23,2 ± 3,0
⁴⁷ Ti	6 ± 1,0	5,90 ± 1,00	2,50 ± 0,55	2,66 ± 0,52
⁵⁷ Fe	241 ± 26	145 ± 18	121 ± 10	148 ± 17
⁵⁰ Cr	< LD	< LD	< LD	< LD
⁷⁵ As	1,85 ± 0,16	1,72 ± 0,076	1,55 ± 0,016	1,64 ± 0,078
⁷⁷ Se	< LD	< LD	< LD	< LD
⁹⁸ Mo	11,11 ± 0,40	12,47 ± 0,57	11,26 ± 0,58	9,08 ± 0,41
¹⁰ B	5,32 ± 0,040	5,41 ± 0,14	5,74 ± 0,24	5,35 ± 0,076
⁶⁵ Cu	0,20 ± 0,032	0,23 ± 0,047	0,33 ± 0,034	0,32 ± 0,020
¹¹¹ Cd	0,0038 ± 0,0006	0,0031 ± 0,001	0,0046 ± 0,0006	0,0055 ± 0,0008
Se(IV)	0,076 ± 0,0085	0,072 ± 0,0051	0,072 ± 0,0009	0,068 ± 0,0020
²⁰⁸ Pb	0,38 ± 0,016	0,20 ± 0,064	0,23 ± 0,025	0,32 ± 0,040
²⁰⁹ Bi	0,0036 ± 0,0003	0,0017 ± 0,0003	0,018 ± 0,0003	0,0029 ± 0,0004

1 e 2: amostras coletadas em Torres; 3 e 4: amostras coletadas em Laguna.

Cu, Cd, Se(IV), Pb e Bi foram determinados por FIA-ETV-ICP-MS e os demais analitos por ETV-ICP-MS.

Tabela 18. Continuação

ANALITO	AMOSTRAS			
	5	6	7	8
⁵⁸ Ni	0,41 ± 0,062	0,26 ± 0,047	0,68 ± 0,052	0,52 ± 0,098
⁵⁹ Co	0,53 ± 0,15	0,25 ± 0,014	0,062 ± 0,0097	0,078 ± 0,011
⁵¹ V	3,12 ± 0,17	2,86 ± 0,23	1,90 ± 0,13	1,48 ± 0,12
⁵⁵ Mn	46,8 ± 2,90	22,9 ± 1,21	7,24 ± 0,54	6,54 ± 0,35
⁴⁷ Ti	4,89 ± 0,37	4,25 ± 1,16	3,26 ± 0,33	2,80 ± 0,75
⁵⁷ Fe	2020 ± 210	361 ± 10	41,2 ± 8,9	54,70 ± 6,92
⁵⁰ Cr	1,29 ± 0,045	< LD	< LD	< LD
⁷⁵ As	1,75 ± 0,16	1,80 ± 0,14	1,20 ± 0,12	1,13 ± 0,11
⁷⁷ Se	< LD	< LD	< LD	< LD
⁹⁸ Mo	10,08 ± 0,58	8,61 ± 0,24	9,82 ± 0,38	9,49 ± 0,29
¹⁰ B	4,79 ± 0,18	4,65 ± 0,081	4,50 ± 0,13	4,68 ± 0,088
⁶⁵ Cu	0,33 ± 0,065	0,43 ± 0,081	0,28 ± 0,062	0,23 ± 0,046
¹¹¹ Cd	0,0015 ± 0,00097	0,0056 ± 0,001	0,0012 ± 0,0001	0,0009 ± 0,0002
Se(IV)	0,081 ± 0,012	0,097 ± 0,022	0,052 ± 0,011	0,088 ± 0,0008
²⁰⁸ Pb	0,65 ± 0,076	0,51 ± 0,076	0,036 ± 0,0064	0,069 ± 0,0085
²⁰⁹ Bi	0,0037 ± 0,0008	0,0022 ± 0,0008	0,0004 ± 0,00007	0,0008 ± 0,00001

5 e 6: amostras coletadas em São Francisco do Sul (Praia do Forte); 7 e 8: amostras coletadas em Itajaí (Praia Cabeçadas).

Cu, Cd, Se(IV), Pb e Bi foram determinados por FIA-ETV-ICP-MS e os demais analitos por ETV-ICP-MS.

Tabela 18. Continuação

ANALITO	AMOSTRAS			
	9	10	11	12
⁵⁸ Ni	0,85 ± 0,12	0,21 ± 0,072	4,44 ± 0,69	0,42 ± 0,11
⁵⁹ Co	0,33 ± 0,040	0,12 ± 0,016	5,61 ± 0,48	0,18 ± 0,054
⁵¹ V	3,00 ± 0,62	2,49 ± 0,17	29,7 ± 2,76	2,33 ± 0,32
⁵⁵ Mn	62,8 ± 2,76	34,9 ± 2,46	2864 ± 99	37,32 ± 3,44
⁴⁷ Ti	12,2 ± 1,43	5,11 ± 0,60	33,08 ± 6,96	6,84 ± 0,65
⁵⁷ Fe	456 ± 66	311 ± 58	12286 ± 959	173 ± 38
⁵⁰ Cr	2,14 ± 0,52	1,85 ± 0,13	5,47 ± 1,01	1,77 ± 0,18
⁷⁵ As	1,65 ± 0,09	1,81 ± 0,061	6,75 ± 0,48	1,76 ± 0,018
⁷⁷ Se	< LD	< LD	0,48 ± 0,059	< LD
⁹⁸ Mo	10,92 ± 0,22	9,98 ± 0,36	12,15 ± 0,71	11,43 ± 0,12
¹⁰ B	4,86 ± 0,12	5,0 ± 0,20	4,23 ± 0,083	4,77 ± 0,12
⁶⁵ Cu	0,45 ± 0,025	1,01 ± 0,18	18,88 ± 7,65	0,70 ± 0,081
¹¹¹ Cd	0,0056 ± 0,0005	0,0069 ± 0,005	0,37 ± 0,0033	0,0059 ± 0,0005
Se(IV)	0,113 ± 0,007	0,048 ± 0,0062	0,23 ± 0,036	0,044 ± 0,0062
²⁰⁸ Pb	0,88 ± 0,052	0,42 ± 0,073	32,89 ± 1,66	0,123 ± 0,039
²⁰⁹ Bi	0,0085 ± 0,0004	0,0033 ± 0,00046	0,23 ± 0,0032	0,0027 ± 0,0004

9: amostra coletada na Ilha de Ratonas Grande (Sambaqui); 10 e 12: amostra coletada em Florianópolis (praia da Joaquina); 11: amostra coletada em Florianópolis (Baía Norte - Ponta do Lessa - Itacorubi);

Cd, Se(IV), Pb e Bi foram determinados por FIA-ETV-ICP-MS e os demais analitos por ETV-ICP-MS; Cu foi determinado por FIA -ETV-ICP-MS na amostra 9 e por ETV-ICP-MS nas demais amostras.

Tabela 18. Continuação

ANALITO	AMOSTRAS			
	13	16	17	18
⁵⁸ Ni	0,94 ± 0,068	0,47 ± 0,038	9,12 ± 1,32	0,32 ± 0,054
⁵⁹ Co	0,29 ± 0,028	0,30 ± 0,011	13,98 ± 0,91	0,26 ± 0,034
⁵¹ V	2,48 ± 0,25	2,28 ± 0,20	53,30 ± 2,90	2,45 ± 0,39
⁵⁵ Mn	79,35 ± 1,63	71,48 ± 1,00	3959 ± 237	60,0 ± 1,0
⁴⁷ Ti	7,24 ± 0,74	8,50 ± 0,73	64,06 ± 4,81	8,50 ± 0,73
⁵⁷ Fe	432 ± 25	533 ± 33	24629 ± 748	516 ± 72
⁵⁰ Cr	1,73 ± 0,055	1,82 ± 0,14	17,02 ± 1,56	1,67 ± 0,17
⁷⁵ As	1,46 ± 0,069	1,76 ± 0,18	9,48 ± 0,46	1,54 ± 0,15
⁷⁷ Se	< LD	< LD	0,44 ± 0,042	< LD
⁹⁸ Mo	8,15 ± 0,41	10,55 ± 0,41	15,94 ± 3,05	9,33 ± 0,55
¹⁰ B	4,90 ± 0,14	4,78 ± 0,11	4,11 ± 0,098	4,85 ± 0,18
⁶⁵ Cu	3,39 ± 0,45	1,75 ± 0,039	21,35 ± 0,37	1,45 ± 0,18
¹¹¹ Cd	0,016 ± 0,003	0,035 ± 0,0087	0,36 ± 0,011	0,009 ± 0,002
Se(IV)	0,062 ± 0,012	0,077 ± 0,009	0,18 ± 0,05	0,090 ± 0,025
²⁰⁸ Pb	0,83 ± 0,19	0,68 ± 0,040	44,97 ± 1,79	0,82 ± 0,11
²⁰⁹ Bi	0,0084 ± 0,0016	0,0077 ± 0,0006	0,44 ± 0,097	0,0088 ± 0,0012

13 e 16: amostra coletada em Florianópolis (na Baía Norte, próximo à estação do corpo de bombeiros); 17: amostra coletada em Florianópolis (Baía Norte - Ponta do Lessa - Itacorubi); 18: amostra coletada na Ilha de Ratoes Grande (Sambaqui).

Cd, Se(IV), Pb e Bi foram determinados por FIA-ETV-ICP-MS e os demais analitos por ETV-ICP-MS

6. ANÁLISE DE AMOSTRAS BIOLÓGICAS APÓS TRATAMENTO COM TMAH

6.1. Calibração Externa e Adição de Analito

6.1.1. Preparo da Amostra

Segundo Cho e Akabane,¹⁶⁸ a dissolução de materiais biológicos pelo TMAH é bastante eficiente. Assim sendo, inicialmente foram realizados testes para verificar a mínima quantidade de reagente necessária para solubilizar a amostra, ou deixá-la em suspensão, sem aquecimento. Isto foi feito com o principal objetivo de diminuir a intensidade do sinal do branco, já que o TMAH contém impurezas. Não foi observada a presença de partículas decantadas ou em suspensão para as amostras de tecido animal, quando o reagente foi adicionado na proporção de 2 µL de solução de TMAH a 25% (m/v) para 1 mg de amostra. Para a amostra "Whole Egg Powder" não houve solubilização, mas a suspensão permaneceu estável, ou seja, não foram verificadas partículas decantadas após várias horas da adição do reagente. O mesmo não ocorreu para o tecido vegetal, onde a presença de material decantado foi claramente visível. Entretanto, empregando-se a quantidade de reagente acima especificada e aquecimento a 90 °C durante 2 h, observou-se que houve extração quantitativa do analito na amostra vegetal. Isto foi observado também através de agitação com a sonda ultrassônica, comparando-se as intensidades dos sinais dos analitos na amostra que foi aquecida, com ou sem o uso da sonda. Apenas os sinais do Co e do Bi foram em torno de 15 % inferiores quando a suspensão não foi agitada. Assim, adotou-se como procedimento agitar manualmente a suspensão a cada três leituras da amostra, obtendo-se com isto bons resultados. A reação de TMAH com os tecidos animais é evidenciada pela formação de espuma, viscosidade e odor, como resultado de uma reação de saponificação. Estas mesmas características não foram observadas para os tecidos vegetais.

6.1.2. Limites de Detecção

O TMAH comercializado não é de alta pureza, e além disso é difícil de ser purificado por processos convencionais (extração, destilação, separação em coluna). Assim sendo, objetivando-se verificar a influência da impureza do reagente, mediram-se os sinais dos analitos em diferentes alíquotas da solução de

TMHA diluídas a 10 mL com água. Na Tabela 19 pode-se observar que a impureza do reagente é mais crítica para Cu, pois a sua massa equivalente aumenta significativamente em função do aumento da quantidade de TMAH. Felizmente, Cu está quase sempre presente nas amostras biológicas em quantidades relativamente altas, superiores ao seu LD. Os LDs calculados para 50 μ L de TMAH são mostrados na Tabela 20. Estes limites de detecção foram obtidos a partir de $3s/S$, onde s é o desvio padrão de 5 leituras consecutivas do branco (50 μ L de TMAH em 10 mL de água) e S é a inclinação da curva analítica. Os coeficientes de correlação (R^2) das curvas analíticas variaram de 0,9980 a 0,9999, usando as condições otimizadas que serão mostradas no próximo item. Para os elementos que contêm mais de um isótopo, quando possível, foi escolhido o menos sujeito à interferência espectral em ETV-ICP-MS.^{37,152} Assim, por exemplo, foi escolhido o isótopo 77 do Se, porque o Cl que forma poliatômico com m/z 77 pode ser eliminado antes da introdução do analito no plasma. Os LDs dos outros isótopos do Se são maiores, devido a interferências dos constituintes do gás do plasma, conforme foi discutido no item 4.1. O mesmo foi inferido para ^{62}Ni , onde a interferência por poliatômicos de Na é baixa à temperatura de pirólise de 1200 °C, mas a interferência pelo Ca^{37,152} (presente na amostra) sobre os outros isótopos do Ni não é suficientemente minimizada a esta temperatura, ou seja, o Na é mais facilmente volatilizado na etapa de pirólise do que o Ca. Além disso, o isótopo 58 do Fe é também interferente do ^{58}Ni .

Tabela 19. Massa equivalente (ME), em pg, para diferentes alíquotas de TMAH (25 % m/v) diluídas a 10 mL com água.

TMAH, μL	Analitos, ME							
	^{107}Ag	^{77}Se	^{208}Pb	^{75}As	^{111}Cd	^{51}V	^{50}Cr	
10	5,74	9,93	4,08	0,23	12,06	0,30	19,4	
25	5,97	7,96	2,68	0,26	8,58	0,33	21,7	
50	6,1	7,94	3,41	0,32	7,21	0,36	22,8	
100	6,33	8,59	4,71	0,42	6,92	0,37	21,5	
	^{55}Mn	^{62}Ni	^{63}Cu	^{120}Sn	^{121}Sb	^{128}Te	^{209}Bi	^{59}Co
10	1,27	10,0	5,87	1,86	0,31	1,21	1,84	0,19
25	3,54	13,4	12,6	2,66	0,50	1,33	2,04	0,38
50	2,58	16,5	25,97	3,99	0,60	1,44	1,71	0,35
100	2,66	17,5	36,52	4,45	1,41	1,84	1,83	0,62

Tabela 20. Limites de detecção, em $\mu\text{g/L}$, dos analitos em 50 μL de TMAH, diluído a 10 mL com água, na presença dos diferentes modificadores.

Analito	Paládio, 1 μg	Ir, 9 μg	Tubo recoberto com Ir, 300 μg	Sem Modificador
^{50}Cr	0,22	-	-	0,23
^{51}V	0,047	-	-	0,065
^{55}Mn	0,013	-	-	0,010
^{59}Co	0,053	-	-	0,030
^{62}Ni	0,17	-	-	0,14
^{63}Cu	0,35	-	-	0,23
^{75}As	0,031	0,019	-	-
^{107}Ag	0,004	0,074	-	-
^{77}Se	0,17	0,091	-	-
^{111}Cd	0,039	0,99	-	-
^{128}Te	0,008	0,025	0,027	-
^{120}Sn	0,87	0,23	0,026	-
^{121}Sb	0,026	0,024	0,013	-
^{208}Pb	0,26	0,060	0,023	-
^{209}Bi	0,0048	0,080	0,019	-

Os elevados LDs do ^{63}Cu , ^{120}Sn e ^{208}Pb , são devidos principalmente à impureza do próprio modificador químico. Na presença de Ir os LDs do Sn e Pb são mais baixos, principalmente quando o modificador é purificado *in situ*. Entretanto, o Ir não é um bom modificador químico do Cu porque se observou efeito de memória. Mas, o LD do Cu é relativamente alto mesmo na ausência dos modificadores químicos, por causa da impureza do TMAH. Já os LDs do ^{50}Cr , ^{62}Ni e ^{77}Se são mais altos também por causa de suas baixas abundâncias isotópicas naturais.

6.1.3. Condições do Plasma e Forno de Grafite

Em ETV-ICP-MS, de maneira geral, as matrizes da amostra e soluções analítica precisam ser semelhantes, caso contrário a supressão de sinal e o transporte do vapor do analito para o plasma podem ser diferentes.^{117,118} Assim, muito embora os LDs de Co, Ni, Mn, V, Cu e Cr sejam semelhantes na ausência e presença de Pd (Tabela 20), a adição do modificador foi necessária para compensar as diferenças entre as soluções analíticas e amostra, que neste caso possibilitou o uso da calibração externa. Para a maioria das amostras, desde que adequadamente diluídas, 10 a 20 μL de solução de Pd 0,01% foram suficientes para compensar os efeitos da matriz, para 20 μL de solução ou suspensão da amostra. Quando a calibração foi por adição de analito, nenhum modificador ou carreador foi adicionado para estes elementos.

Na otimização das temperaturas de pirólise e outros parâmetros da análise, foi utilizado um dos materiais de referência ("Oyster Tissue"), tendo-se em vista que condições mais enérgicas são geralmente necessárias às amostras do que às soluções analíticas. Para Cr, Co, Ni, Cu e V a temperatura de 1200 °C foi escolhida para a maioria das amostras, com exceção da amostra "Whole Egg Powder", para a qual a temperatura de 1300 °C foi necessária para minimizar os efeitos da matriz. De qualquer forma, com exceção do Cu, temperaturas de pirólise de até 1300 °C podem ser empregadas para estes elementos, sem que ocorra significativa diminuição das intensidades dos seus sinais. As temperaturas de pirólise para os demais elementos foram escolhidas de acordo com a Fig. 32, onde pode ser observado que, com exceção do Cd, altas temperaturas podem ser

empregadas, facilitando a separação da matriz. Assim, para Sb, Sn, Pb e Bi foi escolhida a temperatura de pirólise de 1300 °C; para As, Se, Te e Ag foi 1000 °C a 1200 °C.

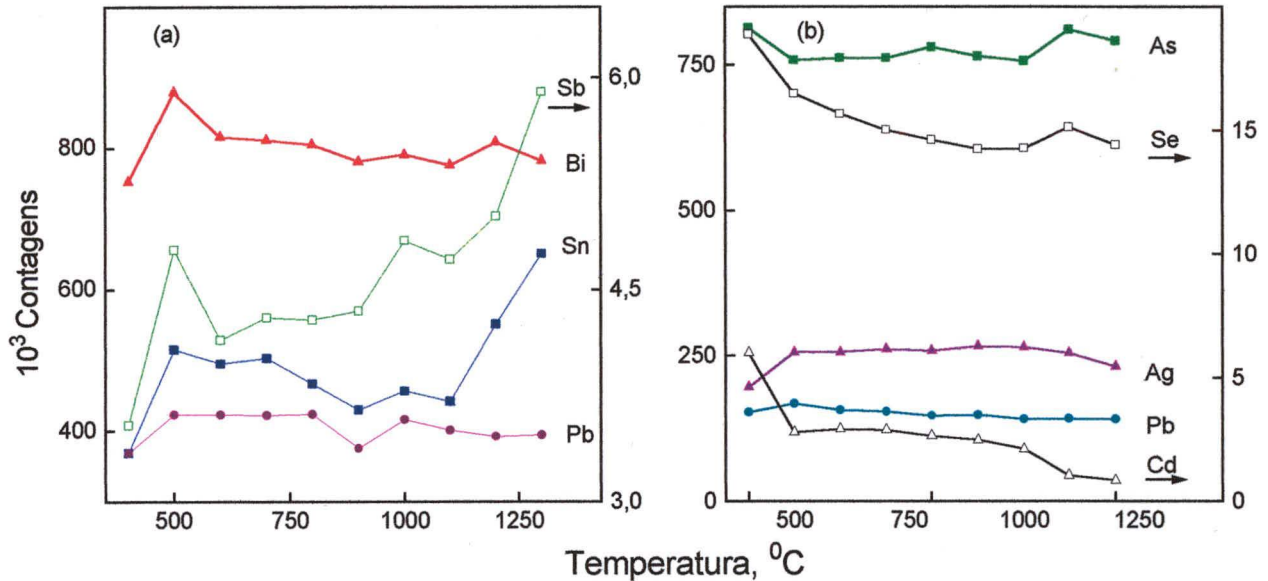


Figura 32. Curvas de temperatura de pirólise, na presença de 18 µg de Ir (a) e 1 µg de Pd (b); 25 mg de “Oyster Tissue” + 50 µL de TMAH 25 %, diluído a 10 ml com água.

Para os elementos mais voláteis, a quantidade de modificador é mais crítica (Fig. 33), porque o analito precisa ficar retido no tubo de grafite até a sua vaporização. Além disso, o modificador químico também influencia na formação de “clusters” que são responsáveis pelo transporte do analito, o que, segundo Kántor,²⁸ é mais crítico quando o analito é mais volátil. As intensidades dos sinais do Te não são mostradas, mas foram semelhantes as do Se. Muito embora o Ir seja um modificador adequado para As e Se, conforme foi mostrado em outros trabalhos,^{82,83,89} Pd foi utilizado para estes elementos, como compromisso da análise multielementar. Além do que, este modificador é também adequado para As e Se.⁸² Assim, estes elementos puderam ser determinados juntamente com outros (Te, Ag, Cr, Cu, V, Ni, Mn, Co). De qualquer forma, o máximo de elementos medidos em cada grupo foi 5, pois a intensidade do sinal transiente é dependente do número de isótopos medidos em cada leitura. Para Ag e Cd o Ir proporcionou piores resultados que o Pd, mas para Pb, Sb e Sn, o tubo de grafite recoberto com Ir foi a melhor condição, pois além de fixar o analito no tubo antes da

vaporização, o sinal do branco é baixo. A adequabilidade deste modificador para Sb, Sn e Pb também já foi verificada em outros trabalhos.⁸¹⁻⁸³ Para estes elementos, também foram obtidos bons resultados na presença de 25 µL de solução de Ir purificado *in situ*. Embora tenha-se observado pequeno efeito de memória do Bi na presença de Ir, este pôde ser contornado através da leitura do branco entre cada leitura da amostra, obtendo-se com isto melhores resultados. Assim sendo, Pb, Sb, Sn e Bi foram medidos juntamente e na presença de Ir.

Conforme mostrado na Fig. 33, maiores quantidades de Pd diminuem as intensidades dos sinais de Ag, As e Se, mas não o do Cd. Por outro lado, maiores quantidades de Ir não causam diminuição das intensidades dos sinais do Sn, Pb, Bi e Sb, provavelmente porque o Ir é pouco vaporizado junto com os analitos, diminuindo o efeito espaço-carga. A diminuição das intensidades dos sinais de alguns elementos na presença de excesso de Pd já havia sido observada por Grégoire et al.,²³ os quais também verificaram que esta é dependente da matriz. Por outro lado, de acordo com Kántor,²⁸ o aumento da intensidade do sinal do Cd com o aumento do Pd é devido a uma melhor nucleação. O Cd pode facilmente sair do tubo de grafite e condensar na linha de transporte, mas com o aumento da quantidade de modificador químico a sua saída sob a forma de átomos livres é dificultada.

Com relação às temperaturas de vaporização, verificou-se que os resultados obtidos para V, Mn, Co, Cr, Ni e Cu foram bons a 2300 °C, sendo então esta temperatura utilizada para a análise dos materiais certificados. Para os elementos mais voláteis, a temperatura da vaporização escolhida foi 2200 °C, de acordo com a Fig. 34. Quando As e Se foram determinados juntamente com outros elementos, a temperatura de vaporização utilizada para estes elementos foi também 2200 °C, como condição de compromisso, mesmo que temperaturas de vaporização menores sejam mais adequadas para estes dois elementos, conforme a Fig. 34. Como o comportamento do Te foi semelhante ao do Se, este foi também determinado juntamente com As, Se, Cd e Ag.

Enfatiza-se que as temperaturas de pirólise e as diluições da amostra foram sempre as maiores possíveis, visando eliminar o máximo da matriz e assim medir a concentração dos elementos sem a necessidade de calibração por adição de analito.

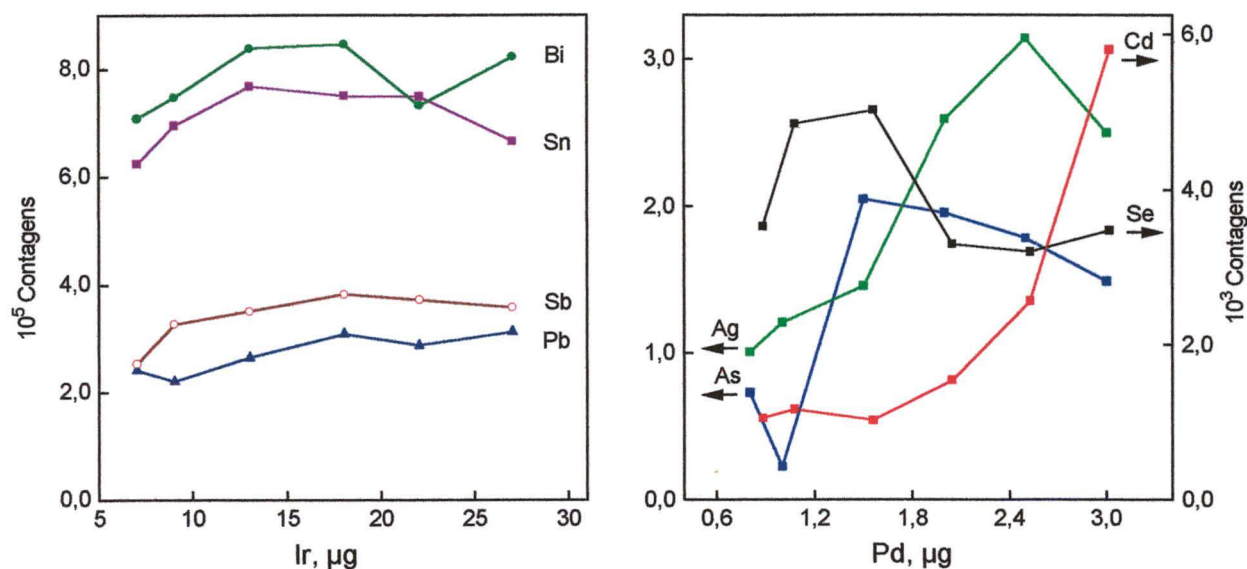


Figura 33. Influência do Pd e Ir nas intensidades dos sinais dos analitos. Amostra: 25 mg de “Oyster Tissue” + 50 µL de TMAH 25 % + 0,04 µg de Sb e Bi, diluído a 10 ml com água.

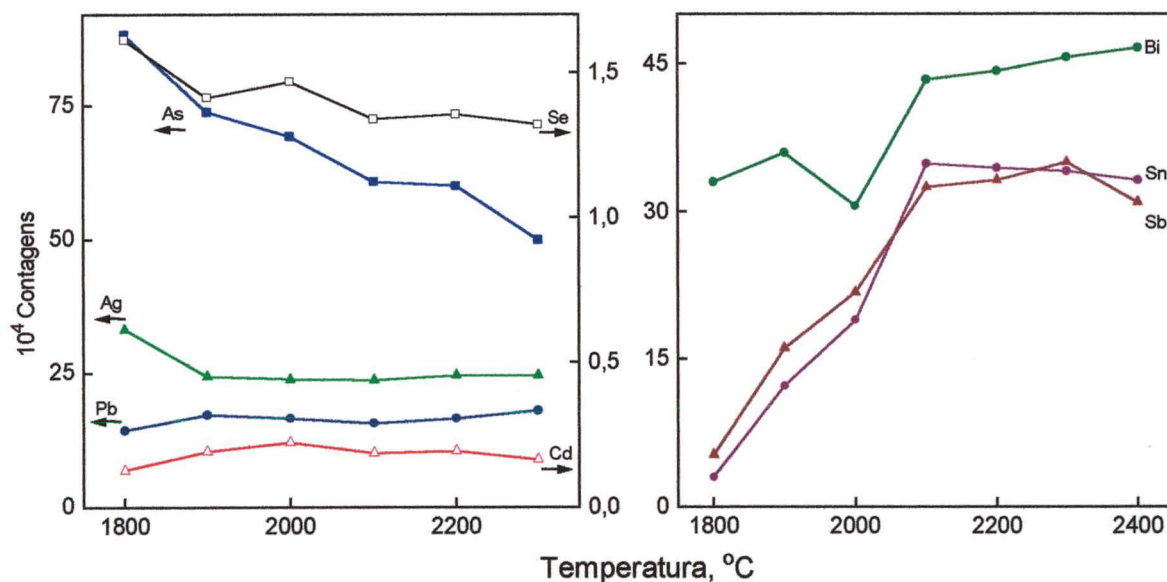


Figura 34. Curva de temperatura de vaporização ($T_p = 1000\text{ }^\circ\text{C}$); 25 mg de “Oyster Tissue” + 50 µL de TMAH 25 % + 0,04 µg de Sb e Bi, diluído a 10 ml com água.

A vazão do gás de nebulização normalmente utilizada na nebulização pneumática, no sentido de se obter a mínima produção de M^{++} e MO^+ e máxima de M^+ , pode não ser a melhor quando a amostra é introduzida na forma de vapor seco, assim sendo deve ser otimizada quando a ETV é usada. Observa-se na Fig.

35 que a vazão do gás carreador (gás carreador mais gás interno no forno) durante a vaporização tem efeito mais pronunciado sobre alguns elementos, mas todos aumentam com o aumento da vazão do gás. Segundo Kántor, quanto maior e mais turbulenta for a passagem do gás pela célula de vaporização, mais eficiente é a formação do aerossol do vapor do analito, principalmente quando este é volátil. A diminuição da intensidade do sinal a vazões mais altas do gás é, possivelmente, devida ao deslocamento da zona ótima de amostragem e tempo insuficiente de residência do analito no plasma. Para Cu, V, Mn, Co, Cr e Ni (não mostrados na Fig. 35), os comportamentos foram semelhantes aos do Cd, Pb e da Ag. Assim, como compromisso da análise multielementar, a vazão total de Ar escolhida para a vaporização de todos os analitos foi 1,2 L/min (0,9 L/min do gás carreador mais 0,3 L/min do gás interno no forno), embora esta não seja a mais adequada para Bi.

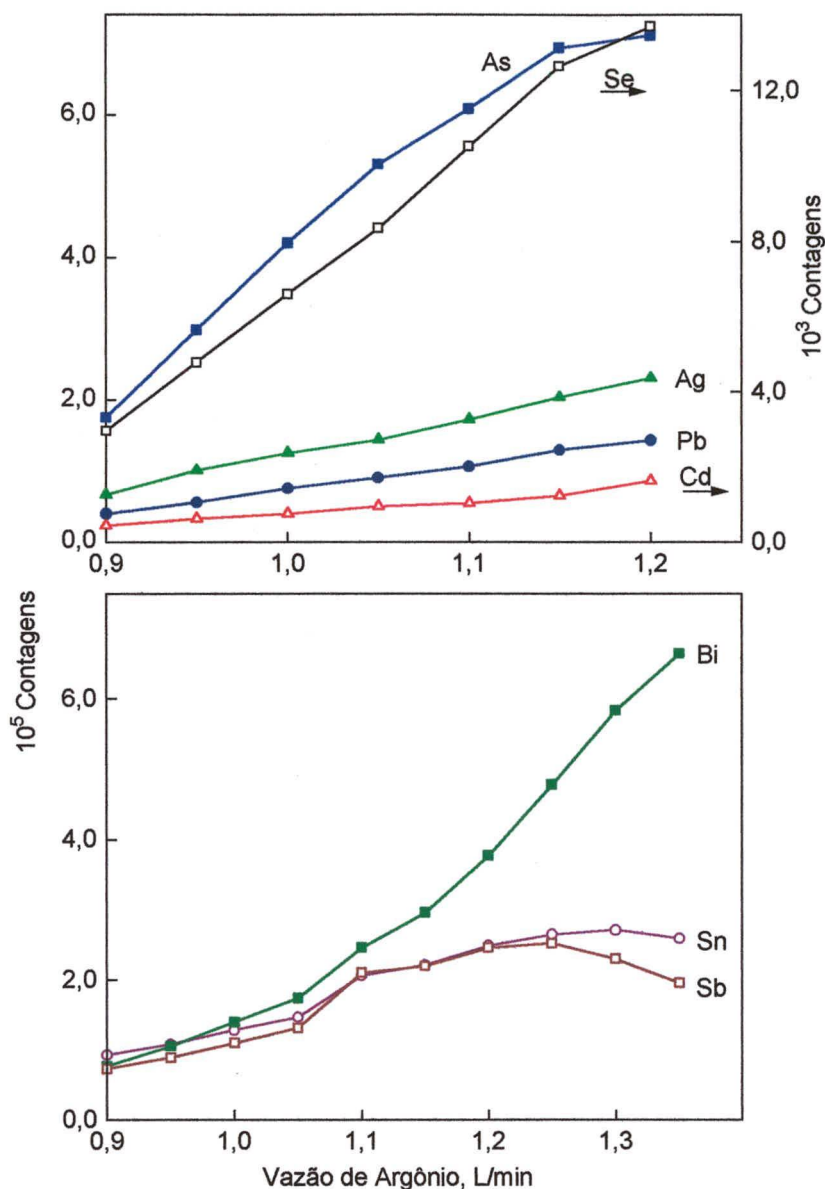


Figura 35. Influência da vazão do gás carreador nas intensidades dos sinais dos analitos na amostra de “Oyster Tissue”; 25 mg de amostra + 50 μ L de TMHA 25% + 0,04 μ g de Sb e Bi, diluído a 10 ml com água.

6.1.4. Resultados das Análises

Nas Tabelas 21-24 são mostrados os resultados obtidos na análise dos materiais de referência, e os respectivos LDs do método, em μ g/g (para um volume de 10 mL de suspensão). Com exceção de Cd e Cr, para todos os elementos pesquisados foi possível a obtenção de valores concordantes com os certificados, em todas as amostras. Na amostra “Bovine Muscle Powder” a

determinação de Cr não foi possível devido à interferência espectral por outras espécies presentes na amostra, provavelmente poliatômicos de S.³⁷ Outros isótopos do Cr não foram medidos, uma vez que o LD do Cr seria ainda maior, conforme foi discutido no item 4.1. A determinação de Cd também não foi possível nesta amostra devido à baixa intensidade do sinal medido. A supressão do sinal do Cd foi alta em todas as amostras, principalmente porque não pode ser utilizada temperatura de pirólise alta para a separação da matriz (Fig.32). Foi verificado que, mesmo a 600 °C, a intensidade do sinal do Cd na amostra é significativamente mais baixa do que na solução analítica, para uma mesma concentração do elemento. Assim, em ETV-ICP-MS, a calibração externa dificilmente pode ser empregada para a determinação de Cd em suspensões ou soluções com significativa quantidade de sólidos dissolvidos. Na amostra "Orchard Leaves", a concentração de Cd medida foi superior à certificada, muito embora tenha-se obtido curva de calibração por adição de analito com boa linearidade ($R^2 = 0,9990$), cujas concentrações das soluções analíticas foram adequadamente próximas da esperada para a amostra. Nesta mesma amostra, o valor informado para Te é somente obtido quando a calibração externa é empregada. Em ambos os tipos de calibração as concentrações das soluções foram adequadas, obtendo-se boa linearidade. Levando-se em consideração a característica da amostra (suspensão) e os fenômenos envolvidos na vaporização eletrotérmica, espera-se que o valor medido para Te através da calibração por adição de analito seja o verdadeiro.

Quando maiores quantidades de amostra são empregadas (100 mg de amostra para um volume final de 10 mL de suspensão), é necessário que seja feita a leitura do branco a cada 3 leituras da amostra, porque a intensidade do sinal vai diminuindo gradativamente. Atribui-se isto à supressão de sinal causada pelo acúmulo de determinadas substâncias no tubo de grafite, mesmo quando a temperatura da etapa de limpeza é alta (2650 °C). Este efeito foi mais pronunciado na determinação de As e Sb.

Tabela 21. Análise de “Orchard Leaves” - NIST 1571 (AA = adição de analito, E = calibração externa; para Sb, Cr, Ni e Co: 100 µL de TMAH e 25 mg de amostra; para Se, Te e Cd: 200 µL de TMAH e 100 mg de amostra.

Analito	Certificado, µg/g	Medido, µg/g	Calibração	LD, µg/g
⁵⁰ Cr	2,9 ± 0,3	3,01 ± 0,28	E	0,0088
⁵⁹ Co	0,2 ^a	0,23 ± 0,026	AA	0,021
⁶² Ni	1,3 ± 0,2	1,38 ± 0,17	E	0,068
⁷⁷ Se	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	AA	0,017
¹¹¹ Cd	0,11 ± 0,01	0,16 ± 0,008	AA	0,0055
¹²¹ Sb	2,9 ± 0,3	2,63 ± 0,13	AA	0,0013
¹⁸ Te	0,01 ^a	0,0047 ± 0,001	AA	0,0027
		0,014 ± 0,004	E	0,0027
²⁰⁹ Bi	0,1 ^a	0,085 ± 0,019	AA	0,0019

a: não certificado

Tabela 22. Análise de “Whole Egg Powder” - NIST 8415 (AA = adição de analito; E = calibração externa; solução de TMAH: 100 µL; massa de amostra: 102 mg.

Analito	Certificado, µg/g	Medido, µg/g	Calibração	LD, µg/g
⁵⁰ Cr*	0,51 ± 0,079	0,51 ± 0,079	E	0,44
⁵¹ V*	0,459 ± 0,081	0,37 ± 0,053	E	0,094
⁵⁵ Mn	1,78 ± 0,38	1,9 ± 0,37	E	0,0013
⁵⁹ Co	0,012 ± 0,005	0,015 ± 0,003	E	0,0052
⁶³ Cu ⁺	2,70 ± 0,35	2,91 ± 0,33	E	1,4
⁷⁵ As	0,01 ^a	0,013 ± 0,002	E	0,0073
⁷⁷ Se	1,39 ± 0,17	1,21 ± 0,23	E	0,017
²⁰⁸ Pb	0,061 ± 0,012	0,054 ± 0,018	AA	0,0013

a: não certificado; *: a suspensão foi diluída 1+19; ⁺: a suspensão foi diluída 1+39

Tabela 23. Análise de “Bovine Muscle Powder”-NIST 8414 (AA = adição de analito; E = calibração externa; solução de TMAH: 100 µL; massa de amostra: 104 mg.

Analito	Certificado, µg/g	Medido, µg/g	Calibração	LD, µg/g
⁵⁰ Cr	0,071 ± 0,038	nd	-	-
⁵¹ V	0,005 ^a	0,0045 ± 0,0008	E	0,0045
⁵⁵ Mn	0,42 ± 0,06	0,37 ± 0,09	AA	0,0013
		0,42 ± 0,045*	E	0,058
⁵⁹ Co	0,007 ± 0,003	0,0046 ± 0,0004	E	0,0051
⁶² Ni	0,05 ± 0,04	0,014 ± 0,007	E	0,017
⁷⁵ As	0,009 ± 0,003	0,012 ± 0,005	E	0,0030
⁷⁷ Se	0,076 ± 0,010	0,081 ± 0,0061	E	0,017
¹¹¹ Cd	0,013 ± 0,011	nd	-	-
¹²¹ Sb	0,01 ^a	0,0132 ± 0,005	E	0,0024
²⁰⁸ Pb	0,38 ± 0,24	0,31 ± 0,03	AA	0,0023

a: não certificado; * para 20 mg de amostra; nd: não determinado

Tabela 24. Análise de “Oyster Tissue” - NIST 1566a (AA = adição de analito; E = calibração externa; solução de TMAH: 50 µL; massa de amostra: 25 mg.

Analito	Certificado, µg/g	Medido, µg/g	Calibração	LD, µg/g
⁵⁰ Cr	1,43 ± 0,46	1,76 ± 0,15	E	0,088
⁵¹ V*	4,68 ± 0,15	4,85 ± 0,60	E	0,019
⁵⁵ Mn*	12,3 ± 1,5	13,2 ± 0,63	E	0,052
⁵⁹ Co	0,57 ± 0,11	0,41 ± 0,057	E	0,021
⁶² Ni	2,25 ± 0,44	1,84 ± 0,10	E	0,068
⁶³ Cu*	66,3 ± 4,3	70,6 ± 0,42	E	1,4
⁷⁵ As*	14,0 ± 1,2	15,4 ± 0,46	E	0,12
⁷⁷ Se	2,21 ± 0,24	2,43 ± 0,30	E	0,068
¹⁰⁷ Ag	1,68 ± 0,15	1,52 ± 0,13	E	0,0041
¹¹¹ Cd	4,15 ± 0,15	3,80 ± 0,62	AA	0,22
¹²⁰ Sn	3,0 ^a	2,95 ± 0,16	E	0,010
¹²¹ Sb	0,01 ^a	0,015 ± 0,004	E	0,0052
²⁰⁸ Pb	0,371 ± 0,014	0,32 ± 0,069	E	0,0092

a: não certificado; *: a suspensão foi diluída 1 + 9

6.2. Diluição Isotópica

O objetivo principal desta etapa do trabalho foi verificar a viabilidade de se analisar amostras biológicas sob a forma de suspensão com TMAH por ID-ETV-ICP-MS. Para tal, foram utilizados os materiais certificados NRCC-DORM 1 (Dog Fish) e NBS 1577a (Bovine Liver). Na medida das razões isotópicas, principalmente quando a concentração do analito é baixa, a calibração do espectrômetro é de grande importância. Sendo assim, antes da análise das amostras foi feita calibração do instrumento, conforme as instruções do fabricante.

Na Fig. 36 são mostrados os sinais transientes de Ag, Hg, Tl e Cd, na amostra sob a forma de suspensão com TMAH e na amostra digerida. As amostras foram também digeridas para que os sinais pudessem ser comparados, bem como as concentrações não certificadas de Tl e Ag e os respectivos LDs. Observa-se na Fig. 36 que, para todos estes elementos, os sinais transientes dos analitos na amostra sob a forma de suspensão com TMAH são diferentes daqueles na amostra digerida (para o mesmo programa de tempo e temperatura do forno de grafite). Os sinais transientes de Pb na suspensão do "Dog Fish", não mostrados na Fig. 36, são semelhantes com aqueles do Cd, Tl e Ag. Para todos os elementos, os perfis dos sinais transientes em ambos os materiais certificados foram semelhantes. O retorno do sinal transiente à linha base ocorre mais rapidamente quando a amostra é digerida, independentemente da adição do material enriquecido, indicando que o analito está mais livre na amostra digerida do que na amostra sob a forma de suspensão. O fato do sinal transiente ser assim produzido, devido à condição do analito na amostra quando a mesma está na forma de suspensão, não impediu a obtenção de bons resultados, conforme é mostrado nas Tabelas 25 e 26.

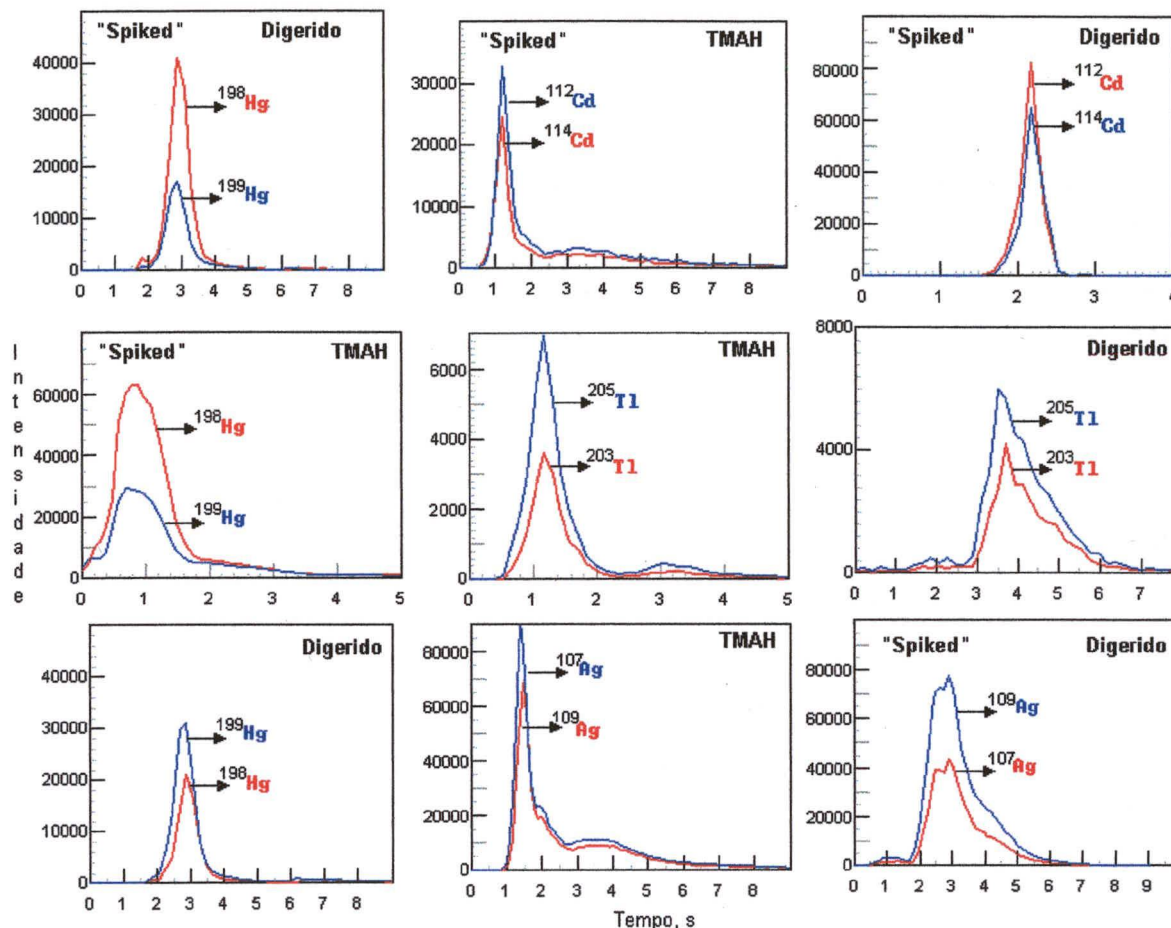


Figura 36. Sinais transientes dos analitos na amostra de “Dog Fish”. TMAH: suspensão da amostra com o reagente; DIGERIDO: amostra digerida com mistura $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$; “spiked”: adição de material enriquecido, conforme item 3.3.2.

As concentrações de Tl medidas na amostra de “Dog Fish” e Ag nas amostras de “Dog Fish” e “Bovine Liver”, foram também medidas nas soluções das amostras digeridas (para a comparação dos resultados), sendo os valores obtidos concordantes. Assim sendo, quando se deseja analisar estes tipos de amostra sob a forma de suspensão com TMAH, a ID é o método de calibração mais adequado, já que é mais difícil fazer a calibração pelo método da adição de analito. Além disso, é bastante difícil medir as concentrações dos analitos pela calibração externa, principalmente a dos elementos mais voláteis (Hg, Tl, Cd), quando se analisam suspensões mais concentradas. Também, observou-se que é bastante difícil obter-se curva analítica de Hg, para baixas concentrações do elemento, por causa do seu efeito de memória e sua alta volatilidade, que ocorre de maneira

diferente para soluções analíticas e amostra. A alta supressão do sinal do Cd na presença da matriz, que leva à baixa intensidade do sinal analítico e dificuldade de calibração por adição de analito são minimizadas quando a ID é empregada, pois estes efeitos não afetam a razão isotópica esperada, desde que não haja interferência espectral significativa. Conforme foi mostrado na Fig. 33 (item 6.1.2.) maiores concentrações de Pd aumentam o sinal do Cd, assim sendo, a quantidade de Pd empregada para este elemento foi maior que a dos demais. Em teste posterior, quando uma quantidade ainda 3 vezes maior de Pd foi empregada, o sinal do Cd foi também maior (o sinal foi corrigido com o branco). Portanto, parece que a supressão do sinal do Cd presente nas suspensões diminui com o aumento da quantidade de Pd. Isto pode levar à conclusão de que a diminuição da intensidade do sinal do Cd não é somente devida ao efeito espaço carga, mas também à perdas por condensação (devido à uma ineficiente nucleação),²⁸ tendo em vista que mais constituintes da amostra estão presentes para ligar-se com o Pd. O maior inconveniente com relação ao Cd na ID é a interferência espectral do Sn sobre alguns de seus isótopos. Neste trabalho foi medido um destes isótopos, o ^{112}Cd , que era o isótopo enriquecido, sendo este o único material disponível. Neste caso, devido à quantidade de Cd presente na amostra (relativamente mais alta que a do Sn) e aplicação de equação matemática para correção da interferência isobárica, pelo *software* do instrumento, foi possível medir a concentração de Cd nas amostras.

Por outro lado, observou-se que foi necessário agitar a suspensão da amostra de "Bovine Liver" a cada quatro leituras, uma vez que a concentração do analito medida variava com o tempo. Neste caso, a quantidade de TMAH não foi suficiente para solubilizar o material da amostra, porque foram observadas partículas decantadas, talvez porque o procedimento utilizado para a obtenção da suspensão não foi o mais adequado. O correto teria sido adicionar o reagente e o material enriquecido, deixar em repouso até a amostra ser completamente molhada com o mesmo, e após isto adicionar a água para completar o volume final (5 mL). Quando este procedimento foi utilizado para outros tecidos animais (discutidos no item 6.1.1.) não se observaram partículas decantadas. Um outro fator que pode ter contribuído para a formação de precipitado foi a adição de solução ácida contendo os isótopos enriquecidos, o que leva à formação de

precipitado na presença de TMAH. Por causa disto, é também necessário ter-se o cuidado de que a solução de lavagem do pipetador automático não seja ácida, e de que a solução ácida do modificador químico e a da amostra (contendo TMAH) sejam pipetadas separadamente.

O maior inconveniente na determinação do Hg é a impossibilidade de se usar temperaturas de pirólise altas, conforme mostra a Fig. 37, o que impede a remoção da matriz. Observou-se que à temperatura de pirólise de 500 °C (na presença de Ir), a intensidade do sinal do Hg na amostra é significativamente maior do que no branco. Entretanto, o Hg adicionado à amostra (através do "spike") é praticamente todo volatilizado antes da leitura, pois a nova razão isotópica foi praticamente a mesma que a obtida na ausência do "spike". Porém, à temperatura de pirólise de 200 °C, obteve-se o R esperado, na mistura da amostra com o "spike". Isto implica na deposição de resíduos da matriz sobre a interface do instrumento e lente iônica na etapa da vaporização, pois a maioria da matriz está presente no tubo de grafite no momento em que o orifício do mesmo é fechado. A temperatura de vaporização do Hg também foi baixa (1000 °C), para impedir que mais material saísse do tubo de grafite a temperaturas mais altas, pois conforme observado na Fig. 37 a intensidade do sinal do Hg não varia significativamente entre 1000°C e 2000 °C, indicando que temperaturas mais altas poderiam ter sido usadas. Temperaturas de vaporização menores não foram utilizadas por impedimento do próprio *software* do sistema ETV-ICP-MS usado. Assim sendo, após cada ciclo do programa de temperatura, o tubo de grafite foi aquecido a 2600 °C (numa etapa isolada do programa de temperatura), sendo que o orifício de introdução da amostra no tubo de grafite não foi fechado pela ponteira de grafite nesta etapa. Procedimento semelhante foi utilizado por Willie et al.¹⁶⁹ quando determinaram Hg orgânico e inorgânico por ETV-ICP-MS, em tecidos biológicos dissolvidos com TMAH. Além disso, o Hg apresentou efeito de memória, provavelmente devido a sua condensação na linha de transporte. Mas a minimização deste efeito foi possível através de várias leituras do branco, antes da leitura do padrão, seguido da amostra. As temperaturas de pirólise e vaporização da Ag, do Cd, Pb e Tl foram escolhidas de acordo com o que foi discutido no item 6.1.3., sendo que no caso da ID estas foram otimizadas pelas medidas dos sinais dos analitos na amostra de "Bovine Liver" digerida com ácido.

As temperaturas de pirólise e vaporização de todos os elementos determinados por ID-ETV-ICP-MS são citadas no item 3.3.2.

Para corrigir contaminações, principalmente de Pb e Ag, os sinais de todos os analitos no padrão (amostra sem “spike”) e amostra (amostra com “spike”) também foram corrigidos com o branco. Entretanto, não foi possível medir a concentração de Hg na amostra de “Bovine Liver” por causa da baixa intensidade do sinal e efeito de memória. Nesta situação, a intensidade do sinal do branco nem deveria ser descontada, porque a supressão do sinal do analito na amostra foi maior do que no branco, o que quase sempre ocorre e que passa a ser crítico quando se trabalha próximo do LD, principalmente quando a intensidade do sinal do analito no branco é alta e o elemento é bastante volátil. Contudo, mesmo sem considerar o sinal do branco a medida da concentração de Hg não foi possível, por estar abaixo do LD.

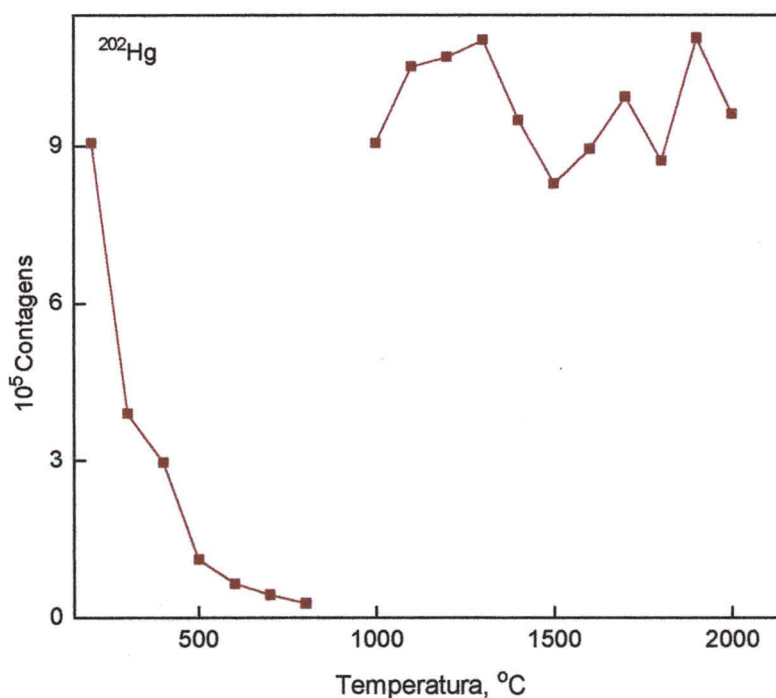


Figura 37. Curvas de temperatura de pirólise e vaporização de Hg, para 20 μL de solução da amostra de “Dog Fish” digerida (500 mg em 15 mL de solução final) e na presença de 18 μg de Ir.

Os LDs mostrados na Tabela 25 foram obtidos a partir de 3s, sendo s o desvio padrão de 5 leituras consecutivas da solução ou suspensão da amostra de

“Dog Fish” adicionada de material enriquecido. O LD calculado na presença da amostra reflete mais a situação real, ao invés de se utilizar o branco adicionado de material enriquecido. Observa-se na Tabela 25 que os LDs obtidos para a amostra digerida são mais baixos. Para as suspensões, observou-se que a variação da intensidade do sinal é maior a partir da 4ª leitura (com exceção do TI, cujo sinal é bem mais estável), provavelmente porque começa a ocorrer a co-precipitação do analito, conforme já discutido anteriormente neste item. O analito no “spike” é bem misturado com a amostra, mas deve permanecer livre, sendo aos poucos arrastado pelo material que vai lentamente decantando. Contudo, os LDs são razoavelmente bons mesmo para as suspensões com TMAH (principalmente o do TI). Os maiores LDs do Hg e Cd são devidos, principalmente, ao efeito de memória do Hg (o qual é maior quando a suspensão é analisada) e à interferência espectral do ^{112}Sn sobre o ^{112}Cd , respectivamente. De qualquer forma, os resultados mostrados na Tabela 26 confirmam que, de fato, a ID proporciona resultados exatos e precisos, desde que corretamente conduzida, sendo os principais requisitos: cuidados com a contaminação e com interferência espectral, quantidade de material enriquecido adequado (R alterado próximo de 1 a 10) e utilização de materiais onde o isótopo enriquecido é o de menor abundância natural. Ainda, a ID pode ser o método de calibração para análise de suspensões com TMAH, desde que se misture bem a amostra com material enriquecido e que a suspensão seja homogênea na hora da pipetagem pelo amostrador automático. O uso destas suspensões é vantajoso porque a amostra necessita de pouco preparo, sendo ainda mais útil quando não se dispõe de um sistema fechado para digerir a mesma, o que diminui a contaminação e perda do analito por volatilização.

Quanto ao desgaste da camada pirolítica, observou-se que esta ocorre na mesma proporção para a amostra digerida (a qual é fortemente ácida) e suspensão da amostra (quando esta é fortemente básica e muita matriz é dispensada no tubo). Assim sendo, após terem sido efetuados em torno de 50 ciclos de leitura, observou-se que a camada pirolítica do tubo de grafite foi atacada, no local em que a amostra é colocada, tanto para a solução da amostra digerida quanto para a suspensão. Com relação às suspensões, este desgaste foi observado quando foi analisada a amostra de “Dog Fish” (1000 mg de amostra adicionados de 0,9 mL de

TMAH, para um volume final de 15 mL), utilizando-se 10 μL de suspensão em cada ciclo de leitura. Quando a suspensão de "Bovine Liver" (100 mg de amostra adicionados de 0,2 mL de TMAH para um volume final de 5 mL) foi analisada não se observou desgaste da camada pirolítica, utilizando-se 20 μL de suspensão em cada ciclo de leitura.

Tabela 25. Limites de detecção, em $\mu\text{g/g}$, e massa de "spike", em μg , na análise de "Dog Fish" por ID.

Analito	Suspensão		Digerida	
	"Spike"	LD	"Spike"	LD
Ag	0,02	0,0096	0,005	0,0049
Cd	0,005	0,030	0,0025	0,026
Hg	0,300	0,041	0,150	0,030
TI	0,100	0,00025	0,005	0,00015
Pb	0,100	0,0092	0,100	0,0076

Tabela 26. Análise das suspensões das amostras com TMAH por ID-ETV-ICP-MS. Os resultados, em $\mu\text{g/g}$, são a média de 4 leituras consecutivas de duas replicatas ($n = 8$).

Analito	DOG FISH (DORM 1 NRCC)		BOVINE LIVER (NBS 1577a)	
	Certificado	Medido	Certificado	Medido
Ag	-	$0,132 \pm 0,0048$	-	$0,055 \pm 0,007$
Cd	$0,086 \pm 0,012$	$0,083 \pm 0,013$	$0,44 \pm 0,06$	$0,402 \pm 0,060$
Hg	$0,798 \pm 0,074$	$0,810 \pm 0,040$	$0,004 \pm 0,002$	-
Pb	$0,40 \pm 0,012$	$0,405 \pm 0,012$	$0,135 \pm 0,015$	$0,140 \pm 0,017$
TI	-	$0,0032 \pm 0,0003$	0,003	$0,00294 \pm 0,00005$

7. CONCLUSÕES

As conclusões referem-se ao uso da ETV-ICP-MS, sendo o vaporizador eletrotérmico e o analisador de massa do espectrômetro, um forno de grafite e um quadrupolo, respectivamente.

A técnica ETV-ICP-MS possibilita a análise direta de vários elementos presentes na água do mar, e em amostras semelhantes, desde que programas de temperatura e tempo adequados possam ser empregados. Nestas amostras, o LD do analito é dependente da presença de interferentes que não são eliminados com tratamento térmico (parte de Na, Ca, P, K), ou porque são constituintes do próprio grafite, plasma e atmosfera que circunda o plasma (os quais formam vários íons poliatômicos). Entre os elementos estudados, os mais prejudicados são Cr e Fe (por interferência de C e Ar), Se (por interferência de Ar e Kr), Cu (por interferência de Na), Ni e Ti (por interferência de Ca). Para estes elementos, com exceção do Ni, os LDs dos isótopos mais abundantes são maiores do que os LDs dos outros isótopos do elemento.

Os íons poliatômicos de O e H são ainda formados em apreciável quantidade, devido à presença dos mesmos no ar, gás do plasma e por oclusão no grafite. Assim sendo, diversos íons poliatômicos contendo H e O que estão presentes no plasma quando a PN é utilizada, estão também presentes quando a ETV é utilizada para introduzir a amostra no plasma, mas com a ETV as intensidades dos sinais dos mesmos são bem menores.

A adição de padrão interno não é recomendável na análise da água do mar, uma vez que este pode estar presente na própria amostra. Além disso, a supressão do sinal do padrão interno pode ser significativamente diferente daquela do analito, enquanto que a ID dificilmente pode ser usada para medir a concentração de elementos com m/z abaixo de 80, por causa das interferências espectrais.

Sempre que possível, o ajuste de matriz com água do mar purificada é uma boa escolha, já que assim a contaminação é baixa e não é necessária a calibração por adição de analito. Também, sempre que possível, diluir as amostras antes da análise, para tornar a matriz mais simples e diminuir a supressão de sinal. Para amostras que não podem ser diluídas, ou que podem ser muito pouco diluídas, a

supressão de sinal é inevitável e é impossível obter resultados exatos sem o ajuste de matriz, ou calibração por adição de analito.

Na análise de água do mar, após várias horas de trabalho deve-se verificar a voltagem da lente iônica do ELAN 6000, pois a voltagem necessária para uma melhor transmissão dos íons vai aumentando, devido à formação de depósitos de resíduos da matriz. Eventualmente, é também necessário efetuar-se uma limpeza das partes constituintes do vaporizador eletrotérmico e linha de transporte do analito porque há a formação de depósitos sob a forma de cinza nestes locais.

Com o sistema ETV-ICP-MS utilizado neste trabalho, os elementos Bi, Zn, Ge, Pb, Tl e Cd presentes na água do mar dificilmente podem ser determinados sem a separação da matriz, porque a supressão do sinal destes é muito alta na presença da água do mar, a não ser em amostras poluídas que podem ser bastante diluídas. Entretanto, Zn e Ge não são complexados pelo DDTP, sendo necessário o uso de outros complexantes. Por outro lado, o Tl é complexado por este ligante, mas na presença de água do mar a complexação não é quantitativa e reprodutiva, o mesmo ocorrendo para o As. Entretanto, o As pode ser determinado diretamente. A determinação de Se também é difícil de ser feita diretamente por causa da baixa concentração do elemento na amostra e das interferências espectrais. Assim sendo, a determinação das concentrações de Zn, Ge e Tl em amostras de água do mar não pode ser feita através dos métodos desenvolvidos, a menos que a amostra possa ser bastante diluída. Para a determinação de Se é quase sempre necessária a pré-concentração do analito.

O acoplamento do sistema FIA a ETV-ICP-MS é altamente vantajoso porque minimiza significativamente a contaminação, a qual é facilmente notada quando são determinadas concentrações muito baixas dos analitos. O volume de eluente não é tão crítico como em GFAAS, onde é usada plataforma de L'vov. Mas a principal vantagem deste acoplamento com ETV-ICP-MS é a possibilidade de se trabalhar com eluentes orgânicos.

Suspensões de amostras biológicas com TMAH podem ser adequadamente analisadas por ETV-ICP-MS, o que diminui bastante a manipulação das mesmas, sendo que neste caso a ID pode ser o método de calibração mais adequado para vários elementos. Entretanto, para a determinação de Hg é aconselhável digerir a amostra, porque a temperatura de pirólise que pode ser utilizada é muito baixa,

fazendo com que resíduos da matriz sejam depositados sobre a interface e lente iônica do instrumento.

A principais desvantagens da ETV, em relação à PN, são o maior tempo necessário para a análise e a limitação quanto ao números de isótopos que podem ser medidos simultaneamente. Assim, ela deve sempre ser buscada como um recurso em situações especiais, ou seja, quando a análise, usando-se a nebulização convencional, não é possível, principalmente por causa da excessiva supressão de sinal (interferência de matriz) e interferência por íons poliatômicos (interferência espectral).

8. REFERÊNCIAS

1. JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK R. S. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie & Son Ltd., New York, 1992, 380 p.
2. CARUSO, A. J.; CAREY, M. J. Electrothermal Vaporization for Sample Introduction in Plasma Source Mass Spectrometry, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **23(5)**, 397, 1992.
3. MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D. W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd ed. VCH, New York, 1992, 1017 p.
4. MONTASER, A; VAN HOVEN, R.L.; Mixed-Gas, Molecular-Gas, and Helium Inductively Coupled Plasmas for Analytical Atomic Spectrometry, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **18**, 45, 1987.
5. HOUK, R.S.; FASSEL, V.A.; FLESCHE, G.D.; SVEC, H.J. et al. Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements, *Anal. Chem.*, **52**, 2283, 1980.
6. GRAY, A.L. The ICP as an Ion Source—Origins, Achievements and Prospects, *Spectrochim. Acta*, **40(B)**, 1525, 1985.
7. PARK, C. J.; NOH, S. M. Langmuir Probe Potential Measurements of An Inductively Coupled Plasma: Effect of Radiofrequency and Shield Between Load Coil and Plasma, *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 715, 1998.
8. NIU, H.; HOUK, R.S. Fundamentals Aspects of Ion Extraction in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **B(51)**, 779, 1996.
9. MILLER, P. E.; DENTON, M. B. The Quadrupole Mass Filter: Basic Operating Concepts, *J. Chem. Educ.*, **63(7)**, 1986, 617.
10. REUBEN, A. J.; SMITH, G. B.; MOSES, P.; VAGOV et al. Ion Trajectories in Exactly Determined Quadrupole Fields, *J. Mass Spectrosc.* **154**, 43, 1996.
11. RODUSHKIN, I.; RUTH, T. Determination Of Trace Metals in Estuarine and Sea-Water Reference Materials by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 1181, 1997.

12. SARGENT, M.; WEBB, K. Instrumental Aspects of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Spectrosc.*, **5(3)**, 21, 1993.
13. VANDECASTEELE, C. B.; BLACK, B. *Modern Methods for Trace Element Determination*, John Wiley & Sons, Chichester, England, 1993, p. 178-193.
14. DOUGLAS, D.J. Technologies Marry to Produce Better Analyses; *Can. Res.*, **16**, 55, 1983.
15. DOUGLAS, D.J.; FRENCH, J.B. Elemental Analysis with a Microwave Induced Plasma Quadrupole Mass Spectrometer System, *Anal. Chem.*, **53**, 37, 1981.
16. GRAY, A.L.; DATE, A.R. Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry Using Continuum Flow Ion Extraction, *Analyst*, **108**, 1033, 1983.
17. GUNN, A.M.; MILLARD, D.L.; KIRKBRIGHT, G.F. Optical Emission Spectrometry With an Inductively Coupled Radio-Frequency Argon Plasma Source and Sample Introduction with a Graphite Vaporization Device, *Analyst*, **103**, 1066, 1978.
18. PARK, C.J.; LOON, J.C.V.; ARROWSMITH et al. Design and Optimisation of an Electrothermal Vaporizer for Use in Plasma Source Mass Spectrometry, *Can. J. Spectrosc.*, **32**, 29, 1987.
19. SHIBATA, N.; FUDAGAWA, N.; KUBOTA, M. Oxide Formation in Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **42B(9)**, 1127, 1993.
20. NONOSE, N.; MATSUDA, N.; FUDAGAWA et al. Signal Enhancement Effect of Halogen Matrix in Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **B(51)**, 1551, 1996.
21. TSUKAHARA, R.; KUBOTA, M. Some Characteristics of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Sample Introduction by Tungsten Furnace Electrothermal Vaporization, *Spectrochim. Acta*, **45B(7)**, 779, 1990.
22. GOLTZ, D. M.; GRÉGOIRE, D. C.; CHAKRABARTI, C. L. Characterization and Evaluation of Mo, Ta, Re and W Metal Vaporization Surfaces for Electrothermal Vaporization ICP Mass Spectrometry, *Can. J. Appl. Spectrosc.* **41(3)**, 70, 1996.

23. GRÉGOIRE, D. C.; STURGEON, R. E. Background Spectral Features in Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Molecular Ions Resulting from the Use of Chemical Modifiers, *Spectrochim. Acta*, **48B(11)**, 1347, 1993.
24. NONOSE, N.; KUBOTA, M. Determination of Metal Impurities in Sulfamic Acid by Isotope Dilution Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 151, 1998.
25. GOLTZ, D.M.; GRÉGOIRE, D.C.; BYRNE et al. Vaporization and Atomization of Uranium in a Graphite Tube Electrothermal Vaporizer: a Mechanistic Study Using Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **50(B)**, **8**, 803, 1995.
26. WANNER, B.; RICHNER, P.; MAGYAR, B. The Role of Modifiers in Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ETV-ICP-MS) for the Determination of B, La and U, *Spectrochim. Acta*, **50(B)**, 817, 1996.
27. PERKIN ELMER, HGA-600MS, Electrothermal Vaporization System, User's Manual, Part Number B050, Publication B339502, 1992.
28. KÁNTOR, T. Interpreting Some Analytical Characteristics of Thermal Dispersion Methods Used for Sample Introduction in Atomic Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **43B (9-11)**, 1299, 1988.
29. HUGHES, M. D.; CHAKRABARTI, L. C.; GOLTZ, M. D. Seawater as a Multi-Component Physical Carrier for ETV-ICP-MS, *Spectrochim. Acta*, **50B(4/7)**, 425, 1995.
30. EDIGER, D.R.; BERES, A.S. The Role of Chemical Modifiers in Analyte Transport Loss Interferences with Electrothermal Vaporization ICP-Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **47B(7)**, 907, 1992.
31. NEWMAN, R.A.; OSBORN, S.; SIDDIK, Z.H. Determination of Tellurium in Biological Fluids by Means of Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Clin. Chim. Acta*, **179**, 191, 1989.

32. BORER, M. W. Use of Mg/Pd Chemical Modifiers for the Determination of Volatile Elements by Electrothermal Vaporization ICP-MS: Effect on Mass Transport Efficiency, *Spectrochim. Acta*, **47B(9)**, 1123, 1992.
33. SPARKS, C.M.; HOLCOMBE, J. Particle Size Distribution of Sample Transported From an Electrothermal Vaporizer to an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **42B(13)**, 1607, 1993.
34. SPARKS, C.M.; HOLCOMBE, J.A.; PINKSTON, T.L. Sample Retention in The Transport Tubing Between an Electrothermal Vaporizer and an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, **50 (1)**, 1996.
35. GILMUTDINOV, A. K.; GRÉGOIRE, D. C.; STURGEON et al. Kinetics of Release of Carbon and Carbon Monoxide from a Graphite Furnace Investigated by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **49B(10)**, 1007, 1994.
36. BRENNER, B. J.; TAYLOR, E. H. A Critical Review of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Geoanalysis, Geochemistry and Hydrology. Part. I. Analytical Performance, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **23(5)**, 355, 1992.
37. TAN, S. H.; HORLICK, G. Background Spectral Features in Inductively Coupled-Plasma Mass Spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, **4(40)**, 445, 1986.
38. BEGEROW, J.; DUNEMANN, L. Mass Spectral Interferences in the Determination of Trace levels of Precious Metals in Human Blood Using Quadrupole Magnetic Sector Field and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 303, 1996.
39. REED, N. M.; CAIRNS, R. O.; HUTTON, R. C. Characterization of Polyatomic Ion Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using a High Resolution Mass Spectrometer, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 881, 1994.
40. REGT, J. M.; GOOTE, F. P. J.; VAN DER MULLEN et al. Air Entrainment in an Inductively Coupled Plasma Measured by Raman and Rayleigh Scattering, *Spectrochim. Acta*, **51B**, 1527, 1996.

41. DATE, A. R.; CHUNG, Y. Y.; STUART, M. E. The Influence of Polyatomic Ion Interferences in Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **42B(1/2)**, 3, 1987.
42. NONOSE, N.; MATSUDA, N.; FUDAGAWA et al. Some Characteristics of Polyatomic Ion Spectra in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **49B(10)**, 955, 1994.
43. HONGSEN, N.; AND HOUK R. S. Fundamental Aspects of Ion Extraction in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **B(51)**, 779, 1996.
44. LICHTER, F. E.; MEIER, A. L.; CROCK, J. G. Determination of Rare Earth Elements in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **59**, 1150, 1987.
45. TEMPLETON, D. M.; VAUGHAN, M. A. In: *Application of Plasma Sources Mass Spectrometry*, Holland, G.; Andrew, N. E. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, p. 101-109.
46. KETTERER, M. E.; BIDDLE, D. A. Multivariate Calibration in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. 2. Effect of Changes in Abundances of Interfering Polyatomic Ions; *Anal. Chem.*, **64**, 1819, 1992.
47. VAN VEEN, E. H.; BOSCH, S.; DE LOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Spectral Interpretation and Interference Correction in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; *Spectrochim. Acta.*, **49(B)**, 1347, 1994.
48. ASHLEY, D. Polyatomic Interferences due to The Presence of Inorganic Carbon Environmental Samples in The Determination of Chromium at Mass 52 by ICP-MS, *At. Spectrosc.*, **13(5)**, 1992, 169.
49. HALL, M. E. G.; PARK, J. C. Analysis of Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Sample Introduction by Electrothermal Vaporization. Part 2. Determination of Thallium, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 355, 1988.

50. LAM, J. W.; MCLAREN, W. The Use of Aerosol Preprocessing and N₂/Ar Plasmas for Oxide Reduction in ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 419, 1990.
51. SMITH, F. G.; HOUK, R. S. Alleviation of Polyatomic Ion Interferences for Determination of Chlorine Isotope Ratios by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Am. Soc. Spectrom.*, **1**, 284, 1991.
52. OLSON, L.K.; VELA, N.P.; CARUSO, J.A. Hydride Generation, Electrothermal Vaporization and Liquid Chromatography as Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **50(B)**, 355, 1995.
53. CHOOT, T.H.; HORLICK, G. Vertical Spatial Emission Profiles in Ar-N₂ mixed Gas Inductively Coupled Plasmas, *Spectrochim. Acta*, **41(B)**, 9, 889, 1986.
54. SHIBATA, N.; FUDAGAWA, N.; KUBOTA, M. Effects of Hydrogen Mixed with Argon Carrier Gas in Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **47(B)**, 4, 505, 1992.
55. EVANS, E. H.; EBDON, L. Effect of Organic Solvents and Molecular Gases on Polyatomic ion Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 425, 1990.
56. TANNER, S. D.; PAUL, M.; BERES et al. The Application of Cold Plasma Conditions for the Determination of Trace Levels of Fe, Ca, K, Na and Li by ICP-MS, *At. Spectrosc. jan/feb*, 16, 1995.
57. BERES, S.; THOMAS, R.; DENOYER, et al. The Benefits of Electrothermal Vaporization for Minimizing Interferences in ICP-MS, *Spectrosc.*, **9(1)**, 20, 1994.
58. KO, F-H.; YANG, M-H. On-Line Removal of Interferences via Anion-Exchange Column Separation for The Determination of Germanium, Arsenic and Selenium in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 413, 1996.
59. TAYLOR, D. B.; KINGSTON, H. M.; NOGAY, D. J. On-Line Solid-Phase Chelation for the Determination of Eight Metals in Environmental Waters by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 187, 1996.

60. PRETTY, J.R.; BLUBAUGH, E.A.; EVANS, E.H. et al. Determination of Copper and Cadmium Using an On-Line Anodic Stripping Voltametry Flow Cell With Detection by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 1131, 1992.
61. STORY, W. C.; CARUSO, J. Elimination of the Chloride Interference on the Determination of Arsenic Using Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Chrom. Sci.*, **30**, 427, 1992.
62. SHABANI, M. B.; AKAGI, T.; SHIMIZU et al. Preconcentration of Trace Rare-Earth Elements in Seawater by Complexation with Bis(2-ethylhexyl) Hydrogen Phosphate and 2-Ethylhexyl Dihydrogen Phosphate Adsorbed on a C₁₈ Cartridge and Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **62**, 2709, 1990.
63. LORBER, A.; KARPAS, Z. Flow Injection method for the Determination of U in Urine and Serum by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **334**, 295, 1996.
64. STROH, A.; DENOYER, E. R. Analysis of Samples Containing Large Amounts of Dissolved Solids Using Microsampling Flow injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 1201, 1992.
65. EIDEN, C. J.; BARINAGA, C. J.; KOPPENAAL, D. W. Seletive Removal of Plasma Matrix Ions in Plasma Source Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 317, 1996.
66. LUONG, E. T.; HOUK, R. S.; SERFASS R. E. Chromatographic Isolation of Molibdenum from Human Blood Plasma and Determination by Inductively Coupled Plasma mass Spectrometry with Isotope Dilution, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 703, 1997.
67. EBDON, L.; FISHER, A. S.; WORSFOLD, P. J.; CREWS et al. On-Line Removal of Interferences in the Analysis of Biological Materials by Flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 691, 1993.

68. RODUSHKIN, I.; RUTH, I.; KLOCKARE, D. Non-Spectral Interferences Caused by Saline Water Matrix in Quadrupole and High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 159, 1998.
69. VANHOE, H.; GOOSENS, J.; MOENS et al. Spectral Interferences Encountered in the Analysis of Biological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 177, 1994.
70. OLESIK, W. J. Elemental Analysis Using ICP-OES and ICP-MS, *Anal. Chem.*, **63(1)**, 130, 1991.
71. EVANS, E. H.; GIGLIO, J. J.; CASTILLANO, T. M.; CARUSO, J. A. *Inductively Coupled and Microwave Induced Plasma Sources for Mass Spectrometry*. RSC, Cambridge, U. K., 1995, p. 11-12.
72. OLESIK, J. W. Fundamental Research in ICP-OES and ICP-MS, Analytical Chemistry News & Features, *Anal. Chem.*, August 1, **469 A**, 1996.
73. CHAPPLE, G.; BYRNE, J. P. Direct Determination of Trace Metals in Sea-Water Using Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 549, 1996.
74. GRÉGOIRE, D. C.; BALLINAS, M.L. Direct Determination of Arsenic in Fresh and Saline Waters by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **B(52)**, 75, 1997.
75. WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, R. J.; Palladium Nitrate-Magnesium Nitrate Modifier for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. Part 5. Performance for the Determination of 121 Elements *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 1257, 1992.
76. TSALEV, D. L.; SLAVEYKOVA, V. I.; MANDJUKOV, P. B. Chemical Modification in Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochim. Acta Rev.* **13(3)**, 225, 1990.

77. VOLINSKII, A. B. Use of Organioic Matrix Modifier in ETAAS, *J. Anal. Chem.*, **50(1)**, 2, 995.
78. TSEROVSKY, E.; ARPADJAN, S.; KARADJOVA, I. Chemical Modification of Volatile Elements in organic Solventes and Extracts by Dithiocarbamate and Complexes of Noble metals in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochim. Acta* **47(B)**, **8**, 225, 1992.
79. RADEMEYER, C. J.; RADZIUK, B.; ROMANOVA et al. Permanent Iridium Modifier for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 739, 1995.
80. HAUG, H. O. Study on Stable Coatings for Determination of Lead by Flow-Injection Hydride Generation and in Situ Concentration in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **51(B)**, 1425, 1996.
81. TSALEV, D. L.; D'ULIVO, A.; LAMPUGNANI et al. Thermally Stabilized iridium on an Integrated, Carbide-Coated Platform as a Permanent Modifier for Hydride-forming Elements in Electrothermal Atomic Absorbtion Spectrometry. Part 2. Hydride Generation and Collection, and Behaviour of Some Organoelement Species, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 979, 1996.
82. POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Determination of Arsenic, Selenium and Lead by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Iridium-Coated Graphite Tubes, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 7, 1998.
83. HUGGERUD, H. TH.; WALTER, L. Use of Palladium and Iridium as Modifiers in the Determination of Arsenic and Antimony by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Following *In Situ* Trapping of Hydrides, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 1169, 1997.
84. POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS A., J. Study of Interferences from Na and Cl Using ETV-ICP-MS, *At. Spectrosc.*, **19(3)**, 80, 1998.

85. FAIRMAN, B.; CATTERICK, T. Simultaneous Determination of Arsenic, Antimony and Selenium in Aqueous Matrices by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 863, 1997.
86. GRÉGOIRE, D. C.; GOLTZ, D. M.; LAMOUREUX et al. Vaporization of Acid and their Effect on Analyte Signal in Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 919, 1994.
87. NONOSE, N.; MATSUDA, N.; FUDAGAWA et al. Signal Enhancement Effect of Halogen Matrix in Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **B(51)**, 1551, 1996.
88. PARK, J.C.; HALL, M. E. G. Analysis of Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Sample introduction by Electrothermal Vaporization. Part 1. Determination of Molibdenum and Tungsten, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 473, 1987.
89. WEI, W-C.; CHEN, C-J.; YANG, M-H. Determination of Boron Using Mannitol-assisted Electrothermal Vaporization for Sample Introduction in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 955, 1995.
90. MIEKELEY, N; AMATO, M. O. Fast Hg Determination in Biological Samples by ICP-MS Using Minutube Furnace Catalytic Combustion (MFCC), *At. Spectrosc.*, **18(6)**, 186, 1997.
91. HALICZ, L.; GAVRIELI, I.; DORFMAN, E. On-line Method for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Determination of Rare Earth Elements in Highly Saline Brines, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 811, 1996.
92. BEAUCHEMIN, D.; BERMAN, S. S. Determination of trace Metals in Reference Water Standards by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with On-Line Preconcentration, *Anal. Chem.*, **61**, 1857, 1989.
93. MIYASAKI, A.; REIMER, R. A. Determination of Lead Isotope Ratios and Concentrations in Sea-Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Preconcentration Using Chelex-100, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **8**, 449, 1993.

94. SEUBERT, A.; PETZOLD, G.; MCLAREN, J. W. Synthesis and Application of an Inert Type of 8-hydroxyquinoline-based Chelating Ion Exchanger for Sea-Water Analysis Using On-Line Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Detection, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **10**, 371, 1995.
95. BLOXHAM, M. J.; HILL, S. J.; WORSFOLD, J. P. Determination of Trace Metals in Sea-Water and the On-Line Removal of Matrix Interferences by Flow Injection with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **9**, 935, 1994.
96. HUANG, K. S.; JIANG, S. J. Determination of Trace Levels of Metal Ions in Water Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after On-Line Preconcentration on SO₃-oxine CM-cellulose, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **347**, 238, 1993.
97. NELMS, S. M.; GREENWAY, G. M.; HUTTON, R. C. Application of Multi-element Time-Resolved Analysis to a Rapid On-Line Matrix Separation System for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **10**, 929, 1995.
98. MCLAREN, J. W.; LAM, J. W. H.; BERMAN et al. On-Line Method for the Analysis of Sea-Water for Trace Elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 279, 1993.
99. MA, R.; ADAMS, F. Flow Injection Sorbent Extraction with Dialkyldithiophosphates as Chelating Agent for the Determination of Cadmium, Copper and Lead by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **51(B)**, 1917, 1996.
100. MA, R.; MOL, W. V.; ADAMS, F. Determination of Cadmium, Copper and Lead in Environmental Samples. And Evaluation of Flow Injection On-Line Sorbent Extraction for Flame Atomic Absorption Spectrometry., *Anal. Chim. Acta.*, **285**, 33, 1994.
101. MA, R.; MOL, W. V.; ADAMS, F. Flow Injection Sorbent Extraction with Dialkildithiophosphates as Chelating Agent for the Determination of Zinc by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta.*, **309**, 395, 1995.

102. MA, R.; MOL, W. V.; ADAMS, F. Selective Flow Injection Sorbent Extraction for Determination of Cadmium, Copper and Lead in Biological and Environmental Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta.*, **293**, 251, 1994.
103. MA, R.; ADAMS, F. Flow Injection Sorbent Extraction with Dialkyldithiophosphate as Chelating Agent for Nickel, cobalt and manganese Determination by Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta.*, **317**, 215, 1995.
104. SPERLING, M.; YIN, X.; WELZ, B. Differential Determination of Arsenic(III) and Total Arsenic Using Flow Injection On-Line Separation and Preconcentration for Graphite furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **46B**, **14**, 1789, 1991.
105. HAUSLER, D. Trace Element Analysis of Organic Solutions Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **42B(1-2)**, 63, 1987.
106. HUTTON, R. C. Application of Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry (ICP-MS) to the Determination of Ttrace Metals in Organics, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 259, 1986.
107. MAGYAR, B.; LIENEMANN, P.; VONMONT, H. Some Effects of Aerosol and Oxygen Feeding on the Analytical Performance of an Inductively Coupled Nitrogen-Argon Plasma, *Spectrochim. Acta*, **41B**, 27, 1986.
108. HAUSLER, D. W.; TAYLOR, L.T. Nonaqueous On-Line Simultaneous Determination of Metals by Size Exclusion Chromatography with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Detection, *Anal. Chem.*, **53**, 1223, 1981.
109. EVANS, E. H.; EBDON, L. Effect of Organic Solvents and Molecular Gases on Polyatomic Ion Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 425, 1990.
110. LOWE, D. S.; STAHL, R. G. Determination of Trace Elements in Organic Solvents by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Proc.*, **29**, 277, 1992.
111. LAM, J. W. H.; HORLICK, G. A Comparison of Argon and Mixed Gas Plasmas for

- Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **45B**,12, 1313, 1990.
112. REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; KRONKA, E. A. M. Análise Química por Injeção em Fluxo Contínuo, *Química Nova* , **12** , 82, 1989.
113. RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. *Flow Injection Analysis*. New York, John Willey, 1981, 207 p.
114. REIS, B. F. Análise Química por Injeção em Fluxo: Vinte Anos de Desenvolvimento, *Química Nova*, **19** ,51, 1995.
115. EBDON, L.; FOULKES, M.; SUTTON, K. Slurry Nebulization in Plasmas, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 213, 1997.
116. GRÉGOIRE, D. C.; MILLER-IHLI, N. J.; STURGEON, R.E. Direct Analysis of Solids by Ultrasonic Slurry Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 605, 1994.
117. FONSECA, R. W.; MILLER-IHLI, N.J. Influence of Sample Matrix Components on the Selection of Calibration Strategies in Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta* , **51B**, 1591, 1996.
118. FONSECA, R. W.; MILLER-IHLI, N.J. Analyte Transport Studies of Aqueous Solutions and Slurry Samples Using Electrothermal Vaporization ICP-MS, *Appl. Spectrosc.* **49(10)**, 445, 1995.
119. VANHAECKE, F.; BOONEN, S.; MOENS et al. Solid Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Determination of Arsenic in Standard Reference Materials of Plant Origin, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 81, 1995.
120. DARKE, S. A.; TYSON, J. F. Review of Solid Sample Introduction for Plasma Spectrometry and Comparison of Results for Laser Ablation Electrothermal Vaporization, and Slurry Nebulization, *Microchem. J.*, **50**, 310, 1994.
121. NÓBREGA, J. A.; GÉLINAS, Y.; KRUSHEVSKA et al. Direct Determination of Major

- and Trace Elements in Milk by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission and Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 1243, 1997.
122. NÓBREGA, J. A.; GÉLINAS, Y.; KRUSHEVSKA et al. Determination of Elements in Biological and Botanical Materials by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission and Mass Spectrometry After Extraction With a Tertiary Amine Reagent, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 1239, 1997.
123. ESCOBAR, M. P.; SMITH, B. W.; WINEFORDNER, J. D. Determination of Metallo-Organic Species in Lubricating Oil by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **320**, 11, 1996.
124. LORD, C. J. Determination of Lead and Lead Isotopes Ratios in Gasoline by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 599, 1994.
125. MANNINEN, P. K. G. Determination of Extractable Organic Chlorine by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 209, 1994.
126. VANHAECKE, F.; VANHOE, H.; VANDECASTEELE et al. The Use of Internal Standards in ICP-MS, *Talanta*, **39(7)**, 737, 1992.
127. BEAUCHEMIM, D.; MCLAREN, J. W.; BERMAN, S. S. Use of External Calibration for the Determination of Trace Metals in Biological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 775, 1988.
128. CHEN, X.; HOUK, R. S. Polyatomic Ions as Internal Standards for Matrix Corrections in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 837, 1995.
129. FASSET, J. D.; PAULSEN, P. J. Isotope Dilution Mass Spectrometry for Accurate Elemental Analysis *Anal. Chem.*, **61(10)**, 386, 1989.
130. CHIBA, K.; INAMOTO, I.; SAEKI, M. Application of Isotope Dilution Analysis- Inductively Coupled plasma Mass Spectrometry to the Precise Determination of Silver and Antimony in Pure Copper, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 115, 1992.

131. POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Diluição Isotópica em Espectrometria de Massa com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado, *Anais Assoc. Bras. Quim.*, **47(2)**, 145, 1998.
132. BEARY, E. S.; PAULSEN, P. J.; FASSET, J. D. Sample Preparation Approaches for Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Certification of Reference Materials, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1363, 1994.
133. HEUZEN, A. A.; HOEKSTRA, T.; WINGERDEN, B. Precision and Accuracy Attainable With Isotope Dilution Analysis Applied to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Theory and Experiments; *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 483, 1989.
134. PARK, C. J.; PARK, S. R.; YANG et al. Determination of Trace Impurities in Pure Copper by isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 641, 1992.
135. HIRATA, T. Lead Isotopic Analyses of NIST Standard Reference Materials Using Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Coupled With a Modified External Correction Method for Mass Discrimination Effect, *Analyst*, **121**, 1407, 1996.
136. PARK, C. J.; SUH, J. K. Determination of Trace Elements in Rice Flour by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 573, 1997.
137. TOWNSEND, A. T.; YU, Z.; MCGOLDRICK et al. Precise lead Isotope Ratios in Australian Galena Samples by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 809, 1998.
138. COEDO, A. G.; DORADO, T.; FERNANDEZ et al. Isotope Dilution Analysis for Flow Injection ICP-MS Determination of Microgram per Gram Levels of Boron in Iron and Steel after Matrix Removal, *Anal. Chem.*, **68(6)**, 991, 1996.
139. LÁSZTITY, A.; VICZIÁN, M.; WANG et al. Sample Analysis by On-Line Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 761, 1989.

140. BEGLEY, I. S.; SHARP, B. L. Characterization and Correction of Instrumental Bias in Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry for Accurate Measurement of Lead Isotope Ratios, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 395, 1997.
141. GRAY, A.; WILLIAMS, J. G.; INCE et al. Noise Sources in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: An Investigation of Their Importance to the Precision of Isotope Ratio Measurements, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **9**, 1179, 1994.
142. GARBARINO, J. R.; TAYLOR, H. E.; Stable Isotope Dilution Analysis of Hydrologic Samples by Inductively Coupled plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **59**, 1568, 1987.
143. VANHAECKE, F.; WANNEMACKER, G; MOENS et al. Isotope Dilution as a Calibration Method for Solid Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 567, 1998.
144. PATRIARCA, M.; LYON, T. D. B. Determination of Selected Nickel Isotopes in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With Isotope Dilution, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 297, 1995.
145. BEAUCHEMIN, D.; MCLAREN, J. W.; WILLIE et al. Determination of Trace Metals in Marine Biological Reference Material by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **60**, 687, 1988.
146. HWUANG, T-J.; JIANG, S-J. Determination of Copper, Cadmium and lead in Biological Samples by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry After On-Line Pre-Treatment by Anodic Stripping Voltametry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 353, 1996.
147. KETTERER, M. E.; PETERS, M. J.; TISDALE, P.J. Verification of a Correction Procedure for Measurement of Lead Isotope Ratios by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 439, 1991.
148. PASCHAL, D. C.; CALDWELL, K. L.; TING, B. G. Determination of lead in Whole Blood Using Inductively Coupled Argon Plasma Mass Spectrometry with Isotope Dilution, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 367, 1995.

149. STURGEON, R. E.; BERMAN, S. S.; DESAULNIERS et al. Determination of Iron, Manganese, and Zinc in Seawater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.*, **51(14)**, 2364, 1979.
150. JARVIS, K. E.; MASON, P.; PLATZNER et al. Critical Assessment of the Effects of Skimmer Cone Geometry on Spectroscopic and Non-Spectroscopic Interference in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 689, 1998.
151. BENOIT, G.; HUNTER, K. S.; ROZAN T. F. Sources of Trace Metal Contamination Artifacts during Collection, Handling, and Analysis of Freshwaters, *Anal. Chem.*, **69**, 1006, 1997.
152. VAUGHAN, M. A.; HORLICK, G. Oxide, Hydroxide, and Doubly Charged Analyte Species in Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, **40(4)**, 434, 1986.
153. GRÉGOIRE, D. C.; HIROHITO, N. Determination of Trace Amounts of Sulfur in Steel by Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 823, 1995.
154. BYRNE, J. P.; CHAKRABARTI, C. L.; GRÉGOIRE et al. Mechanism of Chloride Interferences in Atomic Absorption Spectrometry Using a Graphite Furnace Atomizer Investigated by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Part 1. Effect of Magnesium Chloride Matrix and Ascorbic Acid Chemical Modifier on Manganese, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 371, 1992.
155. BYRNE, J. P.; LAMOUREUX, M. M.; CHAKRABARTI et al. Mechanism of Chloride Interferences in Atomic Absorption Spectrometry Using a Graphite Furnace Atomizer Investigated by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Part 2. Effect of Sodium Chloride Matrix and Ascorbic Acid Chemical Modifier on Manganese, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 599, 1993.
156. BARNES, R. M.; FODOR, P. Analysis of Urine using Inductively Coupled

Plasma Emission Spectroscopy with Graphite Rod Electrothermal Vaporization, *Spectrochim. Acta*, **38(B)**, 1191, 1983.

157. WENDL, W.; MÜLLER-VOGT, G. Chemical Reactions of Chromium and Vanadium in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **40(B)**, 3, 527, 1985.
158. WENDL, W.; MÜLLER-VOGT, G. Chemical Reactions in the Graphite Tube for some Carbide and Oxide Forming Elements, *Spectrochim. Acta*, 1984, **39(B)**, 2/3, 237.
159. PARK, C. J.; HALL, G. E. M. Analysis of Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Sample introduction by Electrothermal Vaporization. Part 1. Determination of Molibdenum and Tungsten *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, **2**, 473.
160. POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Determination of Mo, U and B in Waters by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Talanta*, no prelo
161. BOTELHO, G. M. A.; CURTIUS, A. J.; CAMPOS, R. C. Determination of Boron by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry: Testing Different Modifiers, Atomization Surfaces and Potential Interferents, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1263, 1994
162. BYRNE, J. P.; GRÉGOIRE, D. C.; GOLTZ et al. Vaporization and Atomization of Boron in the Graphite Furnace Investigated by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **49(B)**, 5, 433, 1994
163. XIAO, Y. K.; VOCKE, R. D.; SWIHART et al. Boron Volatilization and its Isotope Fractionation during Evaporation of Boron Solution, *Anal. Chem.*, **69**, 5203, 1997.
164. HORTA, A. M. T. C.; CURTIUS, A. J. Rapid Extraction-Atomic Absorption Determinations of Boron in Sea Water, *J. Anal. Chim. Acta*, **96**, 207, 1978.
165. DRESSLER, V. L.; POZEBON, D.; CURTIUS, A. J. Determination of Heavy Metals by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after On-line Separation and

- Preconcentration, *Spectrochim. Acta*, **B**, 1527, 1998.
166. THOMPSON, J. J.; HOUK, R. S. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection for Multielement Flow Injection Analysis and Elemental Speciation by Reversed-Phase Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, **58**, 2541, 1986.
167. MOODY, J. R. NBS Clean Laboratories for Trace Element Analysis, *Anal. Chem.*, **54(13)**, 1358 A, 1982.
168. CHO, T., AKABANE, I; MURAKAMI, Y. In: *The Proceedings of the Third Surrey Conference on Plasma Source Mass Spectrometry*, Jarvis K. E.; Gray A. L.; Jarvis I.; Williams J. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990, p. 94-119.
169. WILLIE, S. N.; GRÉGOIRE, D. C.; STURGEON, R. E. Determination of Inorganic and Total Mercury in Biological Tissues by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analyst*, **122**, 751, 1997.

9. ANEXO

Artigos publicados

Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Curtius, A. J. Determination of Arsenic(III) and Arsenic (V) by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Complexation and Sorption on a C-18 Bonded Silica Column, *Talanta*, **45**, 1167, 1998.

Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Curtius, A. J. Determination of Arsenic, Selenium and Lead by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Iridium-Coated Graphite Tubes, *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 7, 1998.

Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Curtius, A. J. Diluição Isotópica em Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado, *Anais da ABQ*, **47(2)**, 145, 1998.

Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Curtius, A. J. Determination of Cu, Cd, Pb, Bi and Se(IV) in Sea Water by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after On-Line Separation, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 363, 1998.

Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Curtius, A. J. Study of Interferences from Na and Cl using ETV-ICP-MS, *At. Spectrosc.*, **19(3)**, 80, 1998.

Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Curtius, A. J. Determination of Trace Elements in Biological Materials by ETV-ICP-MS after Dissolution or Slurry Formation with Tetramethylammonium Hydroxide, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 1101, 1998.

Co-autor

Dressler, V. L.; Pozebon, D.; Curtius, A. J. Determination of Heavy Metals by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after On-line Separation and Preconcentration. *Spectrochim. Acta*, **B**, 1527, 1998.

Dressler, V. L.; Pozebon, D.; Curtius, A. J. Introduction of Alcohols in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry by a Flow Injection System, *Anal. Chim. Acta*, **19295**, 1, 1998.

Artigos submetidos à publicação

Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Curtius, A. J. Determination of Volatile Elements in Biological Materials by Isotopic Dilution ETV-ICP-MS after Dissolution with Tetramethylammonium Hydroxide or Acid Digestion, *J. Anal. At. Spectrom*, **13**, 1105, 1998.

Artigos aceitos para publicação:

Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Curtius, A. J. Determination of Mo, U and B in Waters by Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Talanta*.

Artigos submetidos, não relacionados diretamente com a tese:

Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Curtius, A. J. Análise de Cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. *Quim. Nova*