

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

**ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E
INVESTIGAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS POR ANÁLISE
DIRETA EM TEMPO REAL COM ESPECTROMETRIA DE MASSA**

Daniel Lazaro Gallindo Borges

Florianópolis – SC

2009

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E
INVESTIGAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS POR ANÁLISE
DIRETA EM TEMPO REAL COM ESPECTROMETRIA DE MASSA**

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade Federal de Santa Catarina
como parte dos requisitos para a obtenção
do grau de Doutor em Química.

Daniel Lazaro Gallindo Borges

Orientador: Dr. Bernhard Welz

Co-Orientadores: Dr. Adilson José Curtius

Dr. Eduardo Carasek

Dr. Ralph E. Sturgeon

Florianópolis, fevereiro de 2009

AGRADECIMENTOS

Ao professor Bernhard Welz, pela orientação, amizade e pelas oportunidades oferecidas no decorrer do período de desenvolvimento desta Tese.

Aos professores Adilson J. Curtius e Eduardo Carasek pela orientação, dedicação e amizade durante a execução deste trabalho e por toda a confiança em mim depositada.

Ao Dr. Ralph E. Sturgeon pelo gentil convite para desenvolver parte desta Tese sob sua supervisão, e por sua dedicação, amizade e atenção.

Aos professores Reinaldo Calixto de Campos e Sérgio Luis Costa Ferreira, pela gentil aceitação em participar desta banca avaliadora e por sua dedicação em ler este trabalho. Igual agradecimento aos professores Iolanda da Cruz Vieira, Ivan Gonçalves de Souza e Valfredo Tadeu de Fávère.

Aos amigos e “agregados” do Laboratório de Espectrometria Atômica: Anderson, Daiane Placido, Daiane Paula, Eder, Eduardo, Fred, Jaime, Jairo, Jessee, Luciano, Mariana, Raúl, Rennan, Tati Moura e Tati Saint’Pierre pelo companheirismo, amizade e solidariedade em todos os momentos e por tornarem o ambiente de trabalho sempre agradável e estimulante. Agradeço de maneira especial aos “filhos científicos” do lab e pessoas que tiveram participação ativa no desenvolvimento deste trabalho: Fabi Vignola, Ingrid e Tati. Não conseguiria sem vocês! Grande agradecimento ao amigo Fábio, companheiro de inúmeras discussões científicas, por sua imensa prestatividade, apoio e amizade. À Alessandra pela companhia e amizade durante todo o processo de aprendizagem com SS e HR-CS AAS.

À Verinha Frescura, amiga e conselheira em todos os momentos e à profa. Márcia Mesquita, que me deu oportunidade de ingressar neste grupo maravilhoso e com quem aprendi como dar os primeiros passos.

Aos amigos do laboratório 209, em especial a Dilma, Edmar e Heloísa, por serem sempre prestativos e receptivos, e a todos os amigos do DQ-UFSC.

Aos amigos da secretaria do PPGQMC, Grace e Jadir, pela pronta dedicação e amizade.

Ao National Research Council Canada, pela receptividade e disponibilização de todos os recursos necessários ao desenvolvimento de parte

desta tese. Agradeço também a todos os pesquisadores do CM-INMS-NRC, em especial a Christine Scriver, Laurent Ouerdane, Peggy McCooye, Scott Willie, Van Luong e Zoltán Mester. Agradeço especialmente aos amigos Patrícia Grinberg e Renato, por toda a amizade e ajuda durante este período; certamente tornaram a estadia muito mais agradável.

Ao Dr. Raúl Gil e Dra. Patrícia Smichowski por gentilmente cederem a amostra de MWCNT.

À Analytik Jena AG pela doação e manutenção do protótipo de HR-CS AAS.

Ao CNPq pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha amada esposa Adriana, por toda a sua compreensão, companheirismo, carinho e por toda a força que recebi em todos os momentos, sempre.

À minha amada família: meus irmãos Amanda e Matheus, minha avó, meus tios, primos, Tati, Júnior, Nana, D. Noêmia... Aos amigos Amauri, Alexandre, Fê, Marco, Gi e Arthur... Jamais conseguirei agradecer o suficiente a todos vocês!

À minha mãe, por todo o seu amor, ensinamentos e pelo exemplo de vida que me incentiva a perseguir objetivos cada vez maiores.

Agradeço, enfim, a Deus, por ter me inspirado e iluminado meu caminho e me orientado durante toda esta jornada.

RESUMO

O presente trabalho, em sua primeira parte, descreve o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos traço e constituintes minoritários por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), com análise direta de amostras sólidas (SS). Inicialmente, são mostrados resultados para a determinação de Pb em amostras biológicas. O procedimento utilizou Ru como modificador permanente e calibração utilizando padrões aquosos, com bons resultados para a análise de sete materiais de referência certificados. A correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC) demonstrou que o espectro molecular observado em temperaturas elevadas de atomização correspondia a monóxido de fósforo (PO). A determinação de Ag, por sua vez, foi conduzida em amostras geológicas, sem uso de modificadores. Para amostras de solos e sedimentos, calibração com padrões aquosos permitiu a obtenção de resultados concordantes com valores informados, ao passo que a análise de rochas e minérios requereu calibração com material de referência sólido. A LSBC foi conduzida para demonstrar a correção para fundo estruturado decorrente da molécula de SH. Em uma terceira aplicação, Cr e Fe foram simultaneamente determinados em amostras de alimentos por SS-HR-CS AAS, através da linha principal de Cr em 357,869 nm e de uma linha secundária de Fe em 358,119 nm. Bons resultados foram obtidos para a análise de 4 materiais de referência certificados, comprovando a boa exatidão para a análise simultânea. Por fim, nanotubos de carbono de parede simples e de paredes múltiplas foram analisados para a determinação de Ag, Co, Cr, Ni e Pb por SS-HR-CS AAS. A determinação de Ag e Pb procedeu de maneira análoga aos procedimentos anteriormente descritos, embora sem uso de modificador, ao passo que Co, Cr e Ni foram determinados de maneira simultânea, na região espectral em torno da linha secundária de Cr em 360,538 nm. Em função das concentrações elevadas, as asas das linhas foram utilizadas para propósitos analíticos, resultando em redução de sensibilidade e aumento de linearidade das curvas de calibração. Boa concordância foi obtida na comparação com resultados obtidos por procedimento de extração e análise por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Em todos os procedimentos,

limites de detecção variando entre $0,002 \mu\text{g g}^{-1}$ (Ag) e $1,5 \text{ mg g}^{-1}$ (Co em linha secundária) foram obtidos, sendo adequados aos métodos propostos.

A segunda parte do trabalho envolveu a investigação de compostos organometálicos utilizando a espectrometria de massa (MS) com análise direta em tempo real (DART). Diversos compostos organometálicos de As, Fe, Hg, Pb, Se e Sn foram analisados por MS quanto aos sinais correspondentes obtidos por ionização pela fonte DART. Padrões de fragmentação colisional induzida foram também avaliados. Dois procedimentos distintos de amostragem, com algodão exposto ao plasma da fonte DART e com análise do *headspace* dos compostos puros e/ou dissolvidos em tolueno, foram utilizados. A amostragem por *headspace* permitiu obter sinais temporalmente estáveis, possibilitando avaliar os efeitos dos parâmetros operacionais da fonte DART sobre os sinais obtidos. Constatou-se que a ativação de dois dos eletrodos que compõem a fonte DART, com a função eliminar íons do fluxo de gás, causou diminuição na intensidade dos sinais para a maioria dos compostos, o que pode ser indício da participação de espécies iônicas do plasma na ionização dos diferentes compostos. Algumas tentativas de aplicação dos procedimentos descritos à detecção de organometálicos em amostras “reais” foram conduzidas, embora apenas sinais de baixa intensidade em razões m/z elevadas tenham sido detectados.

ABSTRACT

The present work describes, in its first section, the development of analytical methods aiming to determine trace elements and minor constituents using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS) and direct solid sampling (SS). Initially, results are shown for the determination of Pb in biological samples. The procedure employed Ru as permanent modifier and calibration against aqueous standards, resulting in good agreement between determined and certified values for the analysis of seven certified reference materials. Least-squares background correction is shown to demonstrate that the molecular spectrum observed at elevated atomization temperatures is due to the presence of the phosphorus monoxide (PO) molecule. The determination of Ag has also been carried out, without using chemical modifiers, in geological samples. For soil and sediment analysis, calibration against aqueous standards allowed good agreement between informed and determined values, whereas rock and ore analysis required calibration against a solid reference material. LSBC was employed in order to demonstrate that the molecular spectrum detected was due to the SH molecule. In a third independent procedure, Cr and Fe have been simultaneously determined in food samples using the main Cr line at 357.869 nm and a secondary Fe line at 358.119 nm. Good results were obtained for the analysis of four certified reference materials, attesting the good accuracy of the simultaneous determination procedure. Finally, single and multi-walled carbon nanotubes have been analyzed, aiming to determine Ag, Co, Cr, Ni and Pb by SS-HR-CS AAS. The determination of Ag and Pb was carried out similarly to the procedures previously described, except for the absence of chemical modifiers for Pb. Cobalt, Cr and Ni were determined simultaneously, in the spectral region in the vicinity of the secondary Cr line at 360.538 nm. Due to the high concentration found in the carbon nanotubes samples, line wings have been used for analytical purposes, resulting in reduced sensitivity and increased linear working range. Good agreement with the concentration of Co, Ni and Pb was obtained in comparison to the results determined by a microwave-assisted extraction procedure and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). All the developed methodologies resulted in detection limits ranging

between $0.002 \mu\text{g g}^{-1}$ (Ag) and 1.5 mg g^{-1} (secondary Co line), which have proved to be adequate to the proposed analytical procedures.

The second part of the work describes the investigation that has been carried out using organometallic compounds and mass spectrometry (MS) with direct analysis in real time (DART). Several organometallic compounds of As, Fe, Hg, Pb, Se and Sn have been used in the investigation, aiming to identify their corresponding mass spectra obtained using DART as the ion source. Induced fragmentation patterns have also been evaluated. Two distinct sampling procedures, using cotton exposed to the DART plasma or headspace sampling of pure or toluene-solutions of the organometallic compounds, have been employed. Headspace sampling allowed temporally stable signals to be obtained, allowing to evaluate the effect of DART operating parameters on the intensity and pattern of the signals obtained. Results have shown that the activation of two of the electrodes that integrate the DART source, which are supposed to remove ions from the gas stream, resulted in the reduction in signal intensity for most of the compounds investigated, which seems to indicate the ionic species of the plasma participate in the ionization process of the organometallic compounds. A few attempts to identify organometallic signals in 'real' samples have been carried out, although only low-intensity signals at high m/z ratios could be observed.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Acessórios para introdução direta de amostras sólidas em GF AAS: (a) acessório manual e (b) amostrador automático para sólidos 5
- Figura 2.** Resultados de um estudo sobre o consumo de tempo da análise direta de sólidos em relação aos métodos baseados na decomposição de amostras (= 100%), em função do número de amostras e de elementos a serem determinados. 7
- Figura 3.** Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. 18
- Figura 4.** Representação em corte da fonte DART..... 31
- Figura 5.** Representação esquemática do sistema DART para análise por espectrometria de massa de amostras sólidas sem preparo prévio. 32
- Figura 6.** Curvas de pirólise para Pb na amostras DOLT-2 (fígado de peixe) sem modificador e com 400 µg de Ru como modificador permanente, obtidas com SS-HR-CS GF AAS 44
- Figura 7.** Espectro de absorção resolvido temporalmente para Pb em músculo bovino (NIST 8414) em $217,001 \pm 0,2$ nm utilizando temperatura de pirólise de 500 °C e atomização em 1700 °C, com Ru como modificador permanente. 46
- Figura 8.** Sobreposição de sinais transientes para pixels selecionados na vizinhança do pixel 250 (linha analítica em 217,001 nm) para a amostra NIST 8414, utilizando 900 C de pirólise e atomização em 1700 °C, com Ru como modificador permanente. 47
- Figura 9.** Absorvância em função do tempo para Pb no pixel central (217,001 nm) com (linhas pretas) e sem (linhas vermelhas) correção para eventos contínuos: (a) músculo bovino NIST 8414, utilizando temperatura de pirólise de 600 °C, e (b) fígado de peixe DOLT-2, utilizando temperatura de pirólise de 900 °C.. 49
- Figura 10.** Correção por mínimos quadrados para determinação de Pb em amostra de rim suíno (BCR 186) utilizando SS-HR-CS GF AAS: (a) espectro tridimensional para a amostra, obtido após correção para eventos contínuos; (b) espectro de referência para PO gerado a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; (c) espectro obtido após subtração utilizando correção por mínimos quadrados..... 51

- Figura 11.** Curvas de temperatura de pirólise obtidas por SS-HR CS AAS para Ag em solução aquosa (100 pg) e em amostras de sedimento (MESS-3), solo (TILL-1) e rocha (WMG-1). 54
- Figura 12.** Sobreposição de sinais transientes no pixel central (328,068 nm) para Ag em solução aquosa e em amostras de sedimento e rochas, com temperatura de atomização de 1900 °C. 56
- Figura 13.** Absorvância em função do tempo para Ag no pixel central (328,068 nm) com (linhas pretas) e sem (linhas vermelhas) correção para eventos contínuos: (a) amostra de solo TILL-1 e (b) amostra de minério WMS-1, utilizando temperatura de pirólise de 300 °C e atomização em 1900 °C (TILL-1) ou 2300 °C (WMS-1). 57
- Figura 14.** Correção por mínimos quadrados para determinação de Ag utilizando SS-HR-CS GF AAS, com atomização em 2300 °C: (a) espectro tridimensional para minério WMS-1, obtido após correção para eventos contínuos; (b) espectro de referência para SH; (c) espectro obtido após correção por mínimos quadrados 59
- Figura 15.** Correção por mínimos quadrados para determinação de Ag utilizando SS-HR-CS GF AAS, com atomização em 2300 °C: (a) espectro tridimensional para minério WMS-1, obtido após correção para eventos contínuos; (b) espectro de referência para SH; (c) espectro obtido após correção por mínimos quadrados 61
- Figura 16.** Espectro obtido por SS-HR-CS AAS para amostra de ovo em pó (NIST 8415) na região da linha principal de Cr em $357,869 \pm 0,2$ nm. 65
- Figura 17.** Curvas de temperatura de pirólise obtidas, simultaneamente, por HR-CS AAS para Cr e Fe em amostra de ovo em pó (NIST 8415). 66
- Figura 18.** Absorvância em função do tempo para (a) Cr, em 357,869 nm e (b) Fe, em 358,119 nm, medidas no pixel central com (linhas pretas) e sem (linhas vermelhas) correção para eventos contínuos, com amostra NIST 8415. Temperatura de pirólise: 500 °C; atomização em 2500 °C. 67
- Figura 19.** Espectro de absorção resolvido temporalmente para Cr e Fe em amostra de ovo em pó (NIST 8415) em $357,869 \pm 0,2$ nm utilizando: (a) atomização em 2500 °C e (b) atomização de 2700 °C. 68

- Figura 20.** Absorvância em função do tempo corrigida para eventos contínuos para (a) Cr e (b) Fe no pixel central e dois pixels adjacentes para amostra de ovo em pó (NIST 8415), utilizando temperatura de atomização de 2700 °C 69
- Figura 21.** Espectro obtido por SS-HR-CS AAS para amostra de SWCNT na região da linha secundária de Cr em $360,532 \pm 0,5$ nm..... 72
- Figura 22.** Curvas de temperatura de pirólise obtidas a partir da avaliação individual para Ag (328,068 nm) e Pb (283,306 nm) e simultaneamente para Co, Ni e Cr, por HR-CS em amostra de SWCNT. Temperaturas de atomização: 1900 °C (Ag), 1700 °C (Pb) e 2500 °C (Co, Cr e Ni)..... 73
- Figura 23.** Curvas de calibração obtidas de maneira simultânea para (a) Co, (b) Cr e (c) Ni, com diferentes modos de avaliação do sinal. 76
- Figura 24.** Representação esquemática do espectrômetro de massa LTQ 80
- Figura 25.** Representação esquemática do modo de amostragem por *headspace*, utilizado para análise de compostos organometálicos por DART-MS 83
- Figura 26.** Espectro obtido por DART-MS para DMA em solução de metanol, com amostragem direta: (a) espectro de íons positivos, com plasma de He; (b) espectro de íons negativos, com plasma de N₂..... 85
- Figura 27.** Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para TPA com amostragem direta de solução em metanol..... 86
- Figura 28.** Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de N₂ para DPS: (a) amostragem direta, com solução em metanol; (b) amostragem por *headspace* de DPS puro 88
- Figura 29.** Espectro obtido por DART-MS para DMAMF com amostragem direta de solução em metanol usando (a) He ou (b) N₂ como gás do plasma e (c) amostragem por *headspace* de DMAMF puro obtido com He 90
- Figura 30.** Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para TML: (a) amostragem direta, com solução em MeOH; (b) amostragem por *headspace* de TML puro 91

- Figura 31.** Espectro obtido por DART-MS para TEL com amostragem direta de solução em metanol (a) e amostragem em *headspace* do composto puro utilizando baixas vazões de N₂ (b) ou vazão otimizada de He (c) 93
- Figura 32.** Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para MeHg com amostragem por *headspace* (a) composto puro; (b) solução 1 g L⁻¹ em tolueno; (c) espectro MS-MS obtido para íon em m/z 309. 95
- Figura 33.** Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para TetMT com amostragem por *headspace* do composto puro. 96
- Figura 34.** Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para TetET com amostragem por *headspace* do composto puro..... 97
- Figura 35.** Espectro de íons positivos obtido por DART-MS para TriPT com amostragem por *headspace* de solução 20% v/v em tolueno: (a) usando He como gás do plasma; (b) espectro MS-MS para íon m/z 309; (c) usando N₂ como gás do plasma; (d) espectro MS-MS para íon m/z 357. 98
- Figura 36.** Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para TetPT com amostragem por *headspace* do composto puro..... 100
- Figura 37.** Espectros obtidos por experimentos de fragmentação colisional induzida do íon m/z 249 (TriPT) obtido por DART-MS com plasma de He para TetPT com amostragem por *headspace* de solução 20% v/v em tolueno: (a) MS-MS; (b) MS³ a partir dos íons m/z 249 e 207; (c) MS⁴ a partir dos íons m/z 249, 207 e 165..... 101
- Figura 38.** Espectro de íons negativos obtido por DART-MS com plasma de He para MBT com amostragem direta de solução 1 g L⁻¹ em metanol..... 103
- Figura 39.** Espectro obtido por DART-MS com plasma de He para amostragem direta de solução de DBT em metanol: (a) espectro de íons positivos e (b) espectro de íons negativos. 104
- Figura 40.** Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para TriBT com amostragem direta de solução 1 g L⁻¹ em: (a) metanol e (b) tolueno. 105
- Figura 41.** Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para MBT com amostragem por *headspace* do composto puro. 106

- Figura 42.** Espectros de íons negativos obtidos por DART-MS com plasma de He para MBT com amostragem por *headspace* de solução em tolueno: (a) espectro completo; (b) espectro MS-MS resultante da fragmentação induzida do íon m/z 241; (c) espectro MS-MS resultante da fragmentação induzida do íon m/z 449. 107
- Figura 43.** Espectro de íons negativos obtido por DART-MS com plasma de He para DBT com amostragem por *headspace* de solução $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em tolueno..... 109
- Figura 44.** Espectros de íons positivos obtidos por DART-MS para TriBT com amostragem por *headspace*: (a) composto puro, com plasma de N_2 e (b) solução $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em tolueno com plasma de He..... 110
- Figura 45.** Espectro obtido por DART-MS para TetBT com plasma de He e amostragem por *headspace* de solução $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em tolueno. 111
- Figura 46.** Efeito da vazão do gás do plasma na fonte DART sobre a intensidade de sinal para compostos organometálicos utilizando: (a) N_2 ou (b) He. Na legenda, “(d)” representa o sinal para a espécie dimérica correspondente ao composto organometálico em análise. 112
- Figura 47.** Efeito da temperatura do gás do plasma sobre a intensidade de sinal para (a) compostos organometálicos de Fe, Hg, Se, e Pb (b) organometálicos de Sn. Na legenda, “(d)” representa o sinal para a espécie dimérica correspondente ao composto organometálico em análise. 114
- Figura 48.** Temperatura real (medida) em função da temperatura ajustada do gás DART, determinada com auxílio de um termopar. 116
- Figura 49.** Efeito da voltagem do eletrodo de descarga sobre a intensidade de sinal para (a) compostos organometálicos de Fe, Hg, Se, e Pb (b) organometálicos de Sn. Na legenda, “(d)” representa o sinal para a espécie dimérica correspondente ao composto organometálico em análise. 118
- Figura 50.** Efeito da voltagem do eletrodo secundário sobre a intensidade de sinal para (a) compostos organometálicos de Fe, Hg, Se, e Pb (b) organometálicos de Sn. Na legenda, “(d)” representa o sinal para a espécie dimérica correspondente ao composto organometálico em análise. 120

Figura 51. Efeito da voltagem do eletrodo em grade sobre a intensidade de sinal para (a) compostos organometálicos de Fe, Hg, Se, e Pb (b) organometálicos de Sn. Na legenda, “(d)” representa o sinal para a espécie dimérica correspondente ao composto organometálico em análise. 121

Figura 52. Espectro de íons negativos obtido por DART-MS para preservante de madeira contendo TriBT: (a) amostragem direta de solução depositada em lamínula de vidro e (b) amostragem por *headspace* de solução 20% v/v em tolueno..... 123

Figura 53. Espectro de íons negativos obtido por DART-MS a partir de exposição direta de fragmentos de madeira não-tratada (a) e tratada (b) por preservante de madeira contendo TriBT 124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programa de temperaturas para a deposição de Ru ou Ir na plataforma de grafite, visando à determinação de Pb e Cd, respectivamente.....	40
Tabela 2. Programa de temperaturas aplicado à determinação de elementos traço por SS-HR-CS GF AAS.	40
Tabela 3. Resultados obtidos para a determinação de Pb em amostras biológicas por SS-HR-CS GF AAS, usando Ru como modificador químico permanente	52
Tabela 4. Resultados obtidos para determinação de Ag em amostras geológicas por SS-HR-CS AAS em 328,068 nm, utilizando o sinal integrado em três pixels (central e dois adjacentes).....	62
Tabela 5. Resultados obtidos para a determinação simultânea de Cr e Fe em amostras de alimentos por SS-HR-CS AAS.....	70
Tabela 6. Resultados obtidos para a determinação de Ag e Pb em amostras de CNT por SS-HR-CS AAS	74
Tabela 7. Coeficiente de correlação linear (R) da função de calibração para diferentes modos de avaliação do sinal analítico, obtidos na calibração simultânea para Co, Cr e Ni.	77
Tabela 8. Resultados obtidos para a determinação simultânea de Co, Cr e Ni em amostras de CNT por SS-HR-CS AAS.....	78
Tabela 9. Parâmetros de mérito obtidos para a determinação simultânea de Co, Cr e Ni em amostras de CNT por SS-HR-CS AAS.	79
Tabela 10. Parâmetros operacionais do espectrômetro de massa LTQ Orbitrap, utilizados para a detecção de compostos organometálicos.....	81

ACRÔNIMOS E ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica (<i>atomic absorption spectrometry</i>)
APCI	Ionização química à pressão atmosférica (<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>)
CCD	Dispositivo de carga acoplada (<i>charge coupled device</i>)
CNT	Nanotubos de carbono (<i>carbon nanotubes</i>)
DART	Análise direta em tempo real (<i>direct analysis in real time</i>)
DBT	Dibutilestanho
DEMON	Monocromador duplo <i>echelle</i> (<i>double echelle monochromator</i>)
DESI	Ionização/dessorção por eletrospray (<i>desorption electrospray ionization</i>)
DMA	Ácido dimetilarsínico
DMAMF	<i>N,N</i> -dimetilaminometil ferroceno
DPS	Difenilseleneto
ESI	Ionização por eletrospray (<i>electrospray ionization</i>)
EtHg	Etilmercúrio
ETV-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica (<i>electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
GD OES	Espectrometria de emissão óptica com descarga luminosa (<i>glow discharge optical emission spectrometry</i>)
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (<i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>)
HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (<i>high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry</i>)
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (<i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)

LOD	Limite de detecção (<i>limit of detection</i>)
LS	Fonte de linha (<i>line source</i>)
LS AAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (<i>line source atomic absorption spectrometry</i>)
LSBC	Correção de fundo por mínimos quadrados (<i>least-squares background correction</i>)
MALDI	Ionização/dessorção a laser assistida pela matriz (<i>matrix-assisted laser desorption-ionization</i>)
MBT	Monobutilestanho
MeHg	Metilmercúrio
MS	Espectrometria de massa (<i>mass spectrometry</i>)
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (<i>multi-walled carbon nanotubes</i>)
OES	Espectrometria de emissão óptica (<i>optical emission spectrometry</i>)
PO	Monóxido de fósforo
RSD	Desvio padrão relativo (<i>relative standard deviation</i>)
SeMet	Selenometionina
SS	Análise direta de sólidos (<i>solid sampling</i>)
SS-GF AAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com análise direta de sólidos (<i>solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>)
S/N	Sinal/ruído (<i>signal-to-noise</i>)
STPF	Forno-plataforma com temperatura estabilizada (<i>stabilized temperature platform-furnace</i>)
SWCNT	Nanotubos de carbono de paredes simples (<i>single-walled carbon nanotubes</i>)
TEL	Tetraetilchumbo
TEAs	Trietilarsina
TetBT	Tetra-n-butilestanho

TetET	Tetraetilestanho
TetMT	Tetrametilestanho
TetPT	Tetra-n-propilestanho
TML	Trimetilchumbo
TPA	Trifenilarsônio
TriBT	Tri-n-butilestanho
TriMT	Trimetilestanho
TriPT	Tri-n-propilestanho
XRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X (<i>X-ray fluorescence spectrometry</i>)

SUMÁRIO

RESUMO	iii
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xiii
ACRÔNIMOS E ABREVIATURAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Análise direta de sólidos (SS)	3
1.1.1. Fundamentos.....	3
1.1.2. Aplicações analíticas e estudos envolvendo a análise direta de sólidos por GF AAS.....	11
1.2. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)	15
1.2.1. Histórico.....	15
1.2.2. Instrumentação.....	17
1.2.3. Correção de fundo.....	20
1.2.4. Características da HR-CS AAS.....	23
1.2.5. Aplicações da HR-CS AAS.....	25
1.3. Sistemas de ionização à pressão atmosférica para espectrometria de massa	27
1.3.1. A análise direta em tempo real (DART).....	29
1.3.1.1. Fundamentação teórica.....	29
1.3.1.2. Instrumentação.....	31
1.3.1.3. Características e aplicações da espectrometria de massa com DART.....	32
1.3.2. A análise e determinação de compostos organometálicos.....	34
2. OBJETIVOS	36
2.1. Gerais.....	36
2.2. Específicos.....	36
PARTE 1 – DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO POR SS-HR-CS AAS	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1. Instrumentação.....	38

3.2. Amostras, reagentes e soluções.....	40
3.3. Procedimento Experimental.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1. Determinação de Pb em amostras biológicas.....	43
4.1.1. Avaliação da temperatura de pirólise	43
4.1.2. Estudo da temperatura de atomização.....	46
4.1.3. Correção para eventos contínuos	48
4.1.4. Correção de fundo por mínimos quadrados	49
4.1.5. Resultados analíticos e parâmetros analíticos de mérito	50
4.2. Determinação de Ag em amostras geológicas	53
4.2.1. Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização	53
4.2.2. Correção para eventos contínuos	56
4.2.3. Correção de fundo por mínimos quadrados	58
4.2.4. Resultados analíticos e parâmetros de mérito	62
4.3. Determinação simultânea de Cr e Fe em alimentos	64
4.3.1. Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização	65
4.3.2. Resultados analíticos e parâmetros de mérito	69
4.4. Análise de nanotubos de carbono	70
4.4.1. Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização	72
4.4.2. Determinação de Ag e Pb	74
4.4.3. Determinação simultânea de Co, Cr e Ni	75
PARTE 2 – ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS POR DART-MS.....	80
5. MATERIAIS E MÉTODOS	80
5.1. Instrumentação	80
5.2. Reagentes e soluções	82
5.3. Procedimentos de amostragem	82
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
6.1. Organometálicos de arsênio.....	84
6.1.1. Ácido dimetilarsínico (DMA)	84
6.1.2. Trietilarsina (TEAs).....	85
6.1.3. Cloreto de trifenilarsônio (TPA)	86
6.2. Organometálicos de selênio	87
6.2.1. Selenometionina (SeMet).....	87

6.2.2. Difenil seleneto (DPS)	87
6.3. Organometálicos de ferro	88
6.4. Organometálicos de chumbo	90
6.4.1. Trimetilchumbo (TML)	90
6.4.2. Tetraetilchumbo (TEL).....	92
6.5. Organometálicos de mercúrio	93
6.5.1. Etilmercúrio (EtHg)	93
6.5.2. Metilmercúrio (MeHg).....	94
6.6. Organometálicos de estanho.....	95
6.6.1. Tetrametilestanho (TetMT).....	95
6.6.2. Tetraetilestanho (TetET)	96
6.6.3. Compostos propílicos de estanho	98
6.6.4. Compostos butílicos de estanho	102
6.6.4.1. Amostragem direta com algodão.....	102
6.6.4.2. Amostragem por <i>headspace</i>	105
6.7. Avaliação dos parâmetros operacionais da fonte DART	111
6.7.1. Efeito da vazão de gás do plasma em DART.....	111
6.7.2. Efeito da temperatura do gás do plasma.....	114
6.7.3. Efeito da voltagem do eletrodo de descarga	117
6.7.4. Efeito da voltagem do eletrodo secundário	118
6.7.5. Efeito da voltagem do eletrodo em grade.....	120
6.8. Testes de aplicação a amostras contendo compostos organometálicos	122
7. CONCLUSÕES	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

1. INTRODUÇÃO

As atividades antropogênicas, em especial após a Revolução Industrial, foram e são responsáveis pela exploração, muitas vezes inadequada, de recursos naturais e pela dispersão de elementos traço no meio ambiente. Muitos dos elementos, como Cd, Pb, Hg, Ni, Tl e Cr, entre outros, possuem efeitos conhecidamente tóxicos em seres vivos, ao passo que outros, como Ag, Au e metais do grupo da platina, possuem efeitos ainda pouco conhecidos ou estudados. Embora muitas vezes sejam encontrados em baixos níveis de concentração (usualmente em mg kg^{-1} ou $\mu\text{g kg}^{-1}$), a presença destes elementos é nociva particularmente devido ao efeito cumulativo, responsável pela alteração de algumas funções metabólicas. Este fato é ainda agravado pela tênue linha que separa a essencialidade e a toxicidade de alguns elementos, o que requer constante avaliação. O monitoramento da concentração e presença de elementos traço em matrizes complexas tais como em solos, sedimentos, rochas, efluentes e matéria-prima para obtenção de energia como carvão, além de sistemas vivos como folhas e tecidos animais requer, portanto, o desenvolvimento de metodologias analíticas adequadas, em especial por tratar-se de amostras de matriz complexa, e especialmente o uso de técnicas instrumentais sensíveis o suficiente para determinar com confiança estatística a concentração destes elementos.

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) é uma das técnicas mais empregadas atualmente para a determinação de baixas concentrações de elementos potencialmente tóxicos, o que se deve especialmente à sua alta seletividade e sensibilidade [1]. Uma das maiores dificuldades na análise de amostras sólidas por AAS diz respeito ao procedimento de abertura adotado para tais amostras. Os procedimentos convencionais de abertura de amostras envolvem freqüentemente o uso de reagentes ácidos, a digestão por microondas ou métodos utilizando a fusão alcalina (em geral para amostras geológicas). Estes procedimentos são muitas vezes longos, dispendiosos, com diluição do analito, geração de matriz indesejável e/ou sujeitos a perdas de elementos mais voláteis. Entretanto, certamente a facilidade de manuseio das amostras digeridas para introdução nos instrumentos de GF AAS torna estes procedimentos atrativos. Algumas

amostras, como tecidos biológicos e materiais botânicos, são especialmente adequados para estes procedimentos de abertura por sua fácil digestão; outros materiais como carvão e sedimentos requerem um controle cauteloso das condições experimentais, embora o resultado final possa facilitar consideravelmente o procedimento de análise. Duas alternativas interessantes para tais amostras consistem na análise direta de sólidos e na análise de sólidos em suspensão, que apresentam diversas vantagens sobre os métodos convencionais de abertura e análise, permitindo, entre outros, obtenção mais rápida de resultados [2,3].

Os métodos mais tradicionais empregados para a análise de amostras sólidas incluem uma etapa de preparação com o intuito de solubilizar a amostra. Processos de dissolução ou digestão são usualmente conduzidos com aumento de temperatura, através de reações químicas ou da simples transformação física da mistura [4]. Os reagentes utilizados para digestão podem representar uma fonte considerável de contaminação, uma vez que os mesmos estão presentes em grande excesso. Além disso, frascos, aparatos e a própria atmosfera do laboratório podem constituir fontes de contaminação, enquanto que perda de analito pode ocorrer devido à volatilização ou adsorção nas paredes do frasco. Entretanto, diversos procedimentos de dissolução e digestão podem ser encontrados na literatura.

Métodos de *digestão por via úmida* são freqüentemente conduzidos com ácidos, e a eficiência aumenta com o aumento da capacidade oxidante. A digestão por via úmida pode ser auxiliada por microondas, em recipientes capazes de suportar pressões elevadas ou mesmo à pressão atmosférica. A utilização de microondas tende a ser mais eficiente, uma vez o processo de digestão ocorre com aquecimento direto por irradiação da mistura líquida, ao invés do aquecimento por convecção através das paredes do vaso. Métodos utilizando *fusão alcalina*, na qual uma mistura de fundentes (como $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, K_2CO_3 , etc.) é adicionada a alíquotas da amostra sólida, são eficientes para dissolver amostras refratárias, como óxidos. Estes métodos requerem, entretanto, elevada pureza dos fundentes utilizados e demandam tempo considerável. Outra alternativa empregada para a digestão de amostras sólidas consiste na combustão, conduzida em atmosfera de oxigênio, para decompor amostras cuja matriz apresenta alto teor orgânico. A característica comum a

todos estes procedimentos reside na dificuldade em lidar com elementos voláteis e com amostras de matriz refratária, que requerem condições vigorosas de digestão [1,5].

Estes procedimentos, além de tediosos e extensos, apresentam as desvantagens já mencionadas e estão associados a riscos de segurança inerentes ao manuseio de misturas corrosivas e explosivas [1]. Assim, diversos métodos têm sido desenvolvidos focando na análise de amostras sólidas sem emprego de qualquer procedimento para dissolução das mesmas, incluindo a análise de amostras sólidas em suspensão e a análise direta de sólidos.

1.1. Análise direta de sólidos (SS)

1.1.1. Fundamentos

A análise direta de materiais sólidos através da introdução de alíquotas do material diretamente no instrumento de medida consiste em uma poderosa estratégia analítica. Após cerca de três décadas de desenvolvimento e investigação associada à AAS, a instrumentação e as metodologias disponíveis permitem aplicar a SS a diversos materiais [5], embora em muitos casos algumas dificuldades relativas à técnica ainda persistam. Quando se deseja obter informação elementar quantitativa diretamente de amostras sólidas, as técnicas de espectrometria atômica são particularmente promissoras, devido à possibilidade de serem aplicadas a uma grande variedade de elementos e oferecerem boa sensibilidade e seletividade. Embora a análise direta de amostras sólidas seja rotineira em espectrometria de emissão óptica (OES) utilizando arcos e centelhas e em espectrometria de fluorescência de raios-X, entre outras técnicas, a análise direta de sólidos utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS) ainda não pode ser considerada como uma técnica amplamente aplicada. Isto se deve basicamente a alguns argumentos relacionados a dificuldades inerentes à SS [6-8], tais como:

(i) *dificuldade de introduzir pequenas alíquotas de uma amostra sólida no atomizador* - todos os instrumentos e procedimentos envolvidos devem suprir algumas necessidades analíticas, técnicas e/ou ergonômicas. Embora os primeiros acessórios utilizados para pesagem e introdução de amostras com uso de SS fossem de uso relativamente complexo, os acessórios mais atuais disponibilizados comercialmente permitem manusear e introduzir as amostras com relativa facilidade, permitindo contornar as dificuldades associadas à introdução de pequenas alíquotas de amostra no atomizador. Além dos acessórios disponíveis para introdução manual de amostras sólidas, como mostrado na Fig 1a, a completa automatização do processo de introdução é hoje possível graças ao desenvolvimento de dispositivos de pesagem e inserção automáticas das plataformas de grafite contendo as amostras sólidas no interior do tubo de grafite, como mostrado na Figura 1b.

(ii) *a baixa precisão, resultando em desvio padrão relativo (RSD) elevado se comparado à análise de soluções* – com o desenvolvimento de instrumentação moderna para SS, esta dificuldade está intimamente associada à heterogeneidade natural das amostras sólidas. Todavia é certamente preferível obter-se um valor exato mesmo acompanhado de RSD, por exemplo, de 5 ou 10% (devido a um mínimo de preparo de amostra) do que obter-se um RSD, por exemplo, de 1% de um resultado prejudicado por um erro sistemático devido à perda ou contaminação resultantes de um longo processo de pré-tratamento. Os valores de RSD podem, ainda, fornecer informação acerca da heterogeneidade da amostra.

(iii) *o procedimento de calibração pode tornar-se complexo, requerendo uma amostra sólida de referência certificada de matriz semelhante à da amostra em análise* – embora a calibração com materiais de referência certificados seja utilizada com freqüência em técnicas que se baseiam na análise direta de sólidos como XRF e GD OES, este procedimento de calibração freqüentemente pode ser substituído pelo uso de soluções de calibração em meio aquoso com uso de SS-GF AAS. A utilização de condições STPF permite, em grande parte dos casos, controlar interferências não-espectrais, de modo que a influência da

matriz da amostra no sinal do analito possa permitir a comparação direta com o sinal produzido a partir de uma solução aquosa.

(iv) *presença de quantidade elevada de matriz no atomizador acarreta em elevado fundo e possibilidade de interferência espectral* – esta dificuldade está intimamente associada aos sistemas de correção de fundo utilizados em instrumentos convencionais de LS AAS, e cabe à HR-CS AAS investigar estes problemas.

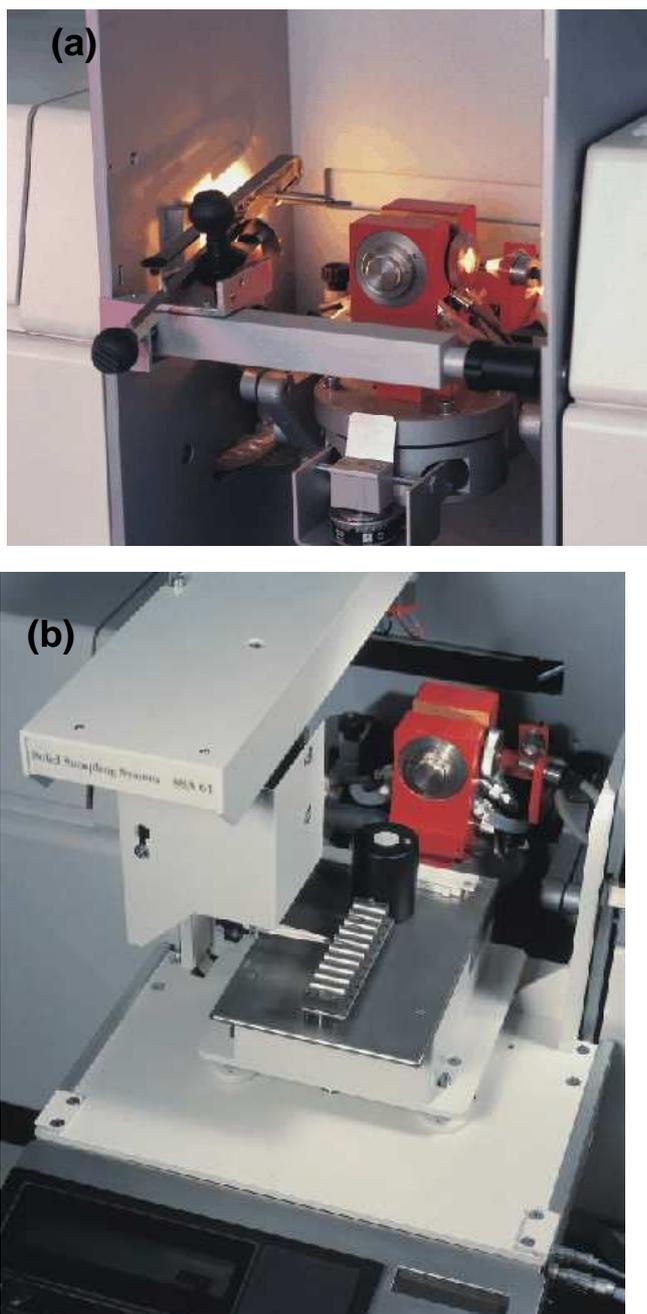


Figura 1. Acessórios para introdução direta de amostras sólidas em GF AAS: (a) acessório manual e (b) amostrador automático para sólidos (Analytik Jena AG)

Embora algumas das dificuldades supracitadas não possam ser completamente contornadas em todos os tipos de situação utilizando GF AAS, as vantagens associadas à SS-GF AAS superam as possíveis dificuldades, de modo que a técnica pode ser especialmente vantajosa para a determinação de elementos em níveis de traço. Este motivo faz com que a análise direta de sólidos por GF AAS seja quase tão antiga quanto a própria técnica [8]. L'vov, em seu pioneiro artigo descrevendo o uso de um forno de grafite como atomizador para AAS [9], sugeriu que este atomizador seria especialmente útil para a análise direta de sólidos, e diversos experimentos posteriores demonstraram o potencial da técnica [5].

A aplicação e o crescente interesse do uso de SS com GF AAS provêm das vantagens inerentes ao procedimento, que incluem [5]:

(i) obtenção rápida de resultados – este benefício está associado à eliminação ou redução significativa das etapas de pré-tratamento das amostras sólidas. Se apenas um único processo de pré-tratamento é requerido para a obtenção de alíquotas adequadas da amostra (por exemplo, moagem) e a informação sobre a concentração aproximada do analito está disponível, o tempo necessário para obter um resultado desde a chegada da amostra até a análise propriamente dita é significativamente reduzido. De fato, este tempo passa a tornar-se determinado apenas pelo programa de temperatura do forno de grafite e pelo processo de moagem, quando necessário. Kurfürst [5] efetuou uma investigação avaliando a duração da análise por SS dependendo do número de amostras e do número de elementos a serem determinados em relação à duração da análise da mesma amostra utilizando técnicas de digestão. Os resultados, mostrados na Fig 2, permitem verificar, por exemplo, que a determinação de um elemento em uma amostra pode consumir em torno de 70 min utilizando SS, ao passo que cerca de 440 min são necessários, caso a amostra seja digerida. Para a determinação de 7 elementos, 360 min são necessários para análise por SS contra 960 min para amostra digerida, e se são analisadas 50 amostras para a determinação de um único elemento a SS consome cerca de 810 min, contra 2600 min caso a digestão seja aplicada. Obviamente, a situação torna-se levemente mais favorável se técnicas

modernas de abertura, como digestão assistida por microondas, são utilizadas, mas a vantagem da análise direta ainda permanece evidente.

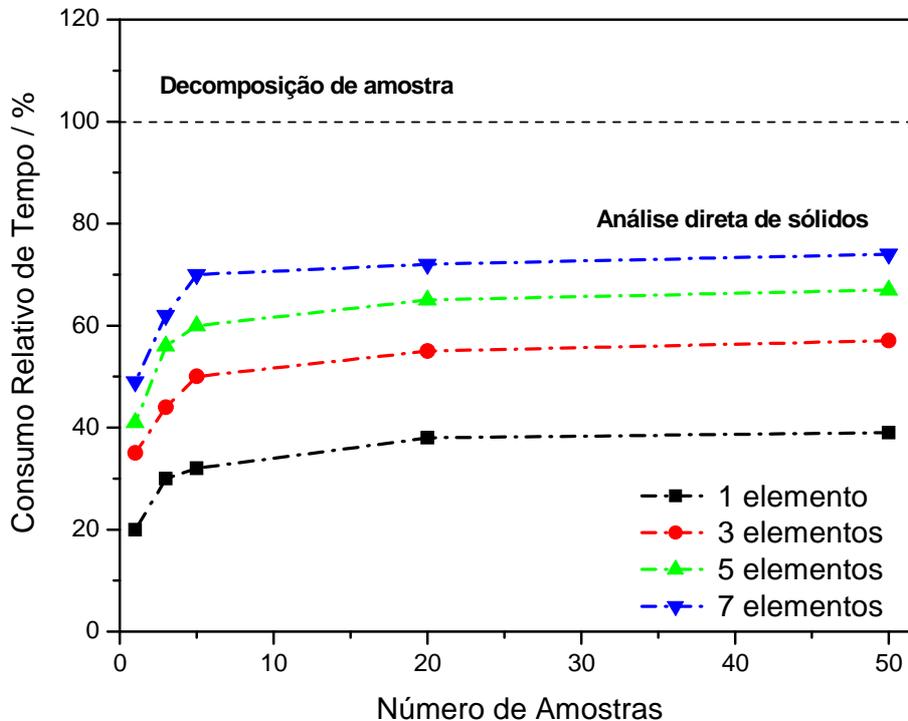


Figura 2. Resultados de um estudo sobre o consumo de tempo da análise direta de sólidos em relação aos métodos baseados na decomposição de amostras (= 100%), em função do número de amostras e de elementos a serem determinados (adaptado de [5]).

(ii) *procedimento econômico* – o uso da análise direta de sólidos permite reduzir custos de análise, principalmente considerando-se a eliminação do uso de reagentes de alta pureza freqüentemente requeridos em técnicas de abertura. O procedimento também permite a redução do uso de equipamentos especiais (por exemplo, digestores com uso de microondas) e a redução no uso de outros materiais de consumo, como frascos e outros acessórios.

(iii) *procedimento simples* – o processo usual de análise utilizando SS resume-se à moagem, pesagem e inserção da alíquota de amostra pesada no atomizador. Se há conhecimento da amostra e dos efeitos que influenciam a

exatidão dos resultados, a análise usualmente segue o curso supra-citado. Obviamente, a possível simplicidade do procedimento não implica no fato que a análise possa ser conduzida com menor grau de conhecimento analítico, de forma que o entendimento das dificuldades inerentes ao procedimento torna-se essencial para atingir resultados exatos. Erros decorrentes de contaminação cruzada e segregação de partículas mais densas devem ser considerados, mas podem ser controlados na maioria dos casos.

(iv) elevado poder de detecção – o desenvolvimento de técnicas instrumentais e metodologias analíticas capazes de permitir a detecção de quantidades cada vez menores do analito freqüentemente conflitam com os procedimentos de digestão da amostra, que implicam em diluição considerável. Desta forma, a análise direta de sólidos, usualmente, permite obter o mais elevado poder de detecção dentre as metodologias de análise disponíveis, devido à total ausência de diluição, propiciando a geração do sinal analítico diretamente a partir da amostra sólida e não-degradação do poder instrumental de detecção.

(v) redução de erros inerentes ao procedimento analítico – o fato de haver redução significativa de etapas do procedimento analítico e da maior facilidade de controlá-las permite à SS oferecer uma redução no risco de contaminação. O baixo valor de branco obtido é consequência da ausência de etapas de adição de reagentes, do mínimo manuseio da amostra e do tempo extremamente curto requerido, desde a pesagem até a introdução no atomizador.

(vi) redução nos riscos do ambiente de trabalho e na geração de resíduos – a produção, uso e descarte de reagentes químicos utilizados na decomposição de amostras consomem energia e representam elevado risco ambiental. Com isso, muitos procedimentos analíticos, ainda que aplicados com propósitos de avaliação ambiental, tornam-se parte do problema à medida que são aplicados com freqüência. Além dos resíduos gerados a partir dos procedimentos usuais de pré-tratamento de amostras, há o risco de contaminação do ambiente de trabalho e os riscos associados ao manuseio de reagentes tóxicos e/ou corrosivos. Obviamente, a SS contribui para a redução dos riscos associados

ao manuseio e utilização de reagentes, além de contribuir para a “química verde”, através da redução ou eliminação da quantidade de resíduos gerada.

(vii) consumo reduzido de amostras – enquanto a maioria dos procedimentos de pré-tratamento de amostra requer quantidades tipicamente na ordem de 100 a 1000 mg para a realização de uma única replicata, a SS requer quantidades até três ordens de grandeza menores para a obtenção do sinal analítico. Assim, a SS torna-se particularmente interessante para a análise de amostras cuja disponibilidade é limitada, como objetos de arte ou mesmo pequenos insetos, uma vez que o consumo é significativamente reduzido.

(viii) permite estudos de homogeneidade – a SS permite efetuar estudos de homogeneidade de amostras sólidas e a investigação da distribuição do analito em diferentes pontos de amostragem.

Algumas características inerentes à SS influenciam de maneira significativa os processos físicos e químicos que envolvem análise por GF AAS. A primeira delas consiste no processo de atomização. Frequentemente, durante o processo de dissolução/digestão de amostras, uma fração significativa da matriz é removida, o que faz com que a alíquota da amostra líquida inserida no atomizador contenha uma quantidade e concentração muito menor de componentes em relação à amostra original. O processo de digestão/dissolução também é frequentemente responsável pela separação matriz/analito, particularmente no caso de amostras com alto teor de matriz orgânica, o que muitas vezes implica no fato que o analito é introduzido no atomizador em uma forma química mais simples, como um cátion ou um complexo hidrossolúvel. Para amostras de matriz inorgânica, entretanto, a eliminação de substâncias originárias da matriz é frequentemente limitada, e o processo de digestão promove a introdução de substâncias como ácidos e bases, que podem acarretar em problemas adicionais no momento da determinação. Obviamente, introduzir diretamente uma alíquota da amostra sólida no atomizador implica no fato que toda a matriz da amostra estará presente, o que amplifica a possibilidade de ocorrência de algumas adversidades durante a medida analítica. Mesmo com uso de temperaturas de

pirólise relativamente altas, há uma grande possibilidade de ocorrer a vaporização de componentes da matriz concomitantemente com o analito, e este fato pode levar ao aumento do sinal de fundo, usualmente pela absorção de radiação por moléculas no estado gasoso e/ou pelo espalhamento de radiação por pequenas partículas sólidas, e a um maior risco de interferência na fase gasosa [8]. O efeito de matriz pode também tornar-se consideravelmente pronunciado, afetando o processo de atomização, particularmente se comparado ao analito em uma solução aquosa (solução de calibração). A máxima eliminação da matriz é, portanto, altamente desejável, uma vez que com a eliminação eficiente é possível minimizar seus efeitos sobre o processo de atomização e a ocorrência de interferências, particularmente em AAS com corretores de fundo por lâmpada de deutério e efeito Zeeman.

Basicamente três situações podem ser vivenciadas em uma análise por SS-GF AAS, envolvendo a volatilidade da matriz. Certamente, o caso mais simples envolve amostras para as quais a matriz é mais volátil que o analito. Neste caso, com uso de uma temperatura de pirólise adequada é possível eliminar a matriz sem perda de analito. Uma situação mais complexa envolve amostras cuja volatilidade da matriz é comparável à do analito. Neste caso, é possível recorrer ao uso de modificadores químicos com o intuito de alterar as propriedades térmicas da matriz ou do analito. Quando, entretanto, o analito é mais volátil que a matriz, algo comum quando elementos como Hg e Cd são determinados por GF AAS, freqüentemente é possível atomizar o analito sem que a matriz seja significativamente vaporizada, o que acarreta em uma minimização de possíveis efeitos adversos [5].

O elevado poder de detecção pode representar uma dificuldade quando se deseja efetuar determinação por SS-GF AAS. A determinação em níveis de concentração de mg g^{-1} ou $\mu\text{g g}^{-1}$ pode ser complexa devido à dificuldade em diluir uma amostra sólida o suficiente para ajustar a concentração do analito à curta faixa linear típica da GF AAS. A maneira mais óbvia de reduzir o sinal produzido a partir de uma amostra sólida consiste em diminuir a massa de amostra que é introduzida no atomizador. Esta possibilidade, entretanto, é limitada principalmente pela heterogeneidade do material a ser analisado. Uma maneira mais elegante de contornar esta dificuldade consiste na utilização de

linhas secundárias para a análise, para as quais a sensibilidade é menor. Deve-se ressaltar, entretanto, que esta alternativa é restrita, especialmente em AAS convencional com lâmpadas de cátodo oco como fonte de radiação, uma vez que a razão sinal/ruído (S/N) pode ser prejudicada pela utilização de uma “linha fraca”, cuja intensidade de emissão seja relativamente baixa. Este problema pode ser facilmente superado em HR-CS AAS, como será discutido mais adiante. Outra alternativa consiste em promover a passagem de argônio durante a etapa de atomização, reduzindo, assim, o tempo de residência dos átomos no caminho ótico. A diluição das amostras, por exemplo, utilizando grafite em pó de alta pureza, também foi relatada [5,8]. É importante ressaltar, entretanto, que as tentativas de reduzir a sensibilidade freqüentemente levam a uma redução da precisão [7,10]

Com base nas características da técnica de SS, três critérios básicos resumem os requisitos instrumentais para a utilização eficiente da SS-GF AAS [11,12]: (1) correção de fundo eficiente; (2) condições isotérmicas do atomizador durante a etapa de atomização (aproximadas com uso de uma plataforma de L'vov e aquecimento transversal do tubo de grafite); e (3) um sistema de introdução de amostras adequado. A instrumentação analítica moderna contempla estes requisitos, o que proporciona à SS um grande potencial para utilização como técnica de rotina e de referência.

1.1.2. Aplicações analíticas e estudos envolvendo a análise direta de sólidos por GF AAS

A literatura relata a aplicação da análise direta de sólidos por GF AAS a uma série de analitos em amostras de diferentes origens. A seguir, algumas das aplicações mais recentes e relevantes ao desenvolvimento da técnica serão brevemente comentadas.

Alguns autores dedicaram-se a investigar aspectos fundamentais da SS-GF AAS. Belarra *et al.* [13], em 1997, avaliaram o efeito da quantidade de massa introduzida no atomizador nos resultados analíticos obtidos utilizando análise de variância (ANOVA). Os autores afirmam que a obtenção de

resultados com boa exatidão e precisão somente é possível em um intervalo específico de massa, que varia de acordo com o elemento a ser determinado e com a matriz a ser analisada, seja devido à influência da matriz sobre o sinal analítico ou devido à concentração do analito na amostra. Os autores afirmam ainda que há uma tendência geral de obter resultados superestimados quando alíquotas de massa abaixo do valor mínimo da faixa ótima são introduzidas no atomizador, ao passo que valores subestimados são obtidos com a introdução de alíquotas de massas maiores que o limite superior da faixa ótima. Para demonstrar o fato, os autores empregaram a SS-GF AAS para determinação de cobre em complexos vitamínicos, e os resultados obtidos para alíquotas de massa inferiores a 0,3 mg foram, de fato, maiores que os valores obtidos com uso de massas maiores, embora não tenham encontrado uma explicação sustentável para este fato. A obtenção de valores inferiores ao esperado com uso de alíquotas de massa maiores foi atribuída ao crescente efeito da matriz sobre o processo de atomização do analito.

Em um estudo do efeito da quantidade de massa introduzida no atomizador para a determinação de Cd em amostras de carvão, Silva *et al.* [14] demonstraram a influência da homogeneidade da amostra na reprodutibilidade dos resultados obtidos. Com a introdução de alíquotas de massa inferiores a 0,6 mg, desvios padrão relativos (RSD) entre 15 e 35% foram obtidos, e atribuídos à micro-heterogeneidade das amostras de carvão. Com a introdução de alíquotas superiores a 1,2 mg, valores de RSD de até 35% foram obtidos para a amostra de matriz menos volátil, como resultado da sobreposição temporal entre o sinal analítico e o sinal de fundo proveniente do espalhamento de radiação por partículas da matriz. Com introdução de alíquotas entre 0,6 e 1,2 mg, entretanto, um RSD tipicamente inferior a 10% pôde ser obtido para todas as amostras.

Lücker *et al.* [15] efetuaram uma investigação sistemática dos limites inferiores em SS-GF AAS. Para a determinação dos limites de detecção e quantificação de Cd e Pb, os autores efetuaram cálculos utilizando leituras do branco, como recomenda a IUPAC, e os compararam com o método da curva de calibração, de acordo com a DIN 32645. Limites analíticos de 2 a 20 vezes menores que os obtidos utilizando técnicas de digestão foram obtidos, e os autores propõem alternativas para o cálculo dos limites inferiores considerando

diversos parâmetros estatísticos, com o intuito de caracterizar a qualidade analítica de métodos rápidos de análise.

Belarra *et al.* [16] propuseram passagem contínua do gás de purga (Ar) durante a atomização para minimizar interferências na fase gasosa na determinação de Cu e Pb em amostra de lodo de esgoto. Linhas alternativas foram utilizadas para a determinação devido à alta concentração dos analitos na amostra analisada. A determinação de Pb pôde ser conduzida com interrupção do fluxo interno de Ar, uma vez que o analito pôde ser atomizado a 1700 °C, de modo a evitar a co-vaporização da fração inorgânica das amostras. Para Cu, entretanto, a temperatura de atomização requerida (2100 °C) causou vaporização da matriz inorgânica, gerando elevado sinal de fundo e problemas com o sistema de correção com lâmpada de deutério. Com a passagem de Ar a uma vazão de 300 mL min⁻¹ durante a etapa de atomização, entretanto, houve significativa redução do sinal de fundo e a determinação foi realizada com sucesso. Em um trabalho anterior [17], os autores efetuaram uma avaliação utilizando simulação computadorizada com o intuito de avaliar a SS-GF AAS como uma técnica classificatória. A partir dos resultados obtidos, os autores propuseram a utilização da mediana ao invés da média para interpretação dos resultados analíticos, uma vez que esta última é mais severamente afetada pela obtenção de resultados anômalos. Os autores afirmaram ainda que um mínimo de 5 a 20 medidas são necessárias para obter resultados a um nível de confiança estatística de 95%, o que parece adequado, visto a precisão usualmente inferior obtida com SS.

As aplicações da SS-GF AAS estendem-se por uma vasta gama de amostras e analitos. Resano *et al.* [18] efetuaram a determinação de Pd em diversas amostras com concentrações variadas do analito. Para isto, investigaram linhas secundárias e dois sistemas de correção de fundo (com lâmpada de deutério e por efeito Zeeman), desenvolvendo um método robusto com calibração com padrões aquosos, resultando em um limite de detecção (LOD) de 0,4 ng g⁻¹. Os mesmos autores avaliaram e compararam o uso de SS com GF AAS e com espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS) para a determinação de Cr em diversos materiais de referência certificados [19]. Embora a capacidade de detecção inerente à técnica de ETV-ICP-MS seja tipicamente

maior que em GF AAS, o limite de detecção obtido por SS-GF AAS foi 15 vezes menor em comparação com o procedimento utilizando SS-ETV-ICP-MS, o que foi atribuído à ocorrência de interferência por íons poliatômicos contendo carbono. A calibração com padrões aquosos foi possível em todos os casos, exceto para a análise da amostra de lodo de esgoto por ETV-ICP-MS, que requereu calibração por adição de analito.

Em um trabalho recente, a determinação de prata em diversos materiais utilizando SS-GF AAS foi descrita [20]. Os autores utilizaram calibração com padrões aquosos e $1 \mu\text{g}$ de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. A determinação foi efetuada nas duas linhas analíticas mais sensíveis para a determinação de Ag, de acordo com a concentração nas amostras analisadas, e um espectrômetro operando com corretor de fundo por efeito Zeeman. Esta técnica, em modo de três campos, permitiu a extensão da faixa linear de trabalho até $1000 \mu\text{g}$ de Ag. Um limite de detecção de 2 ng g^{-1} foi obtido. A correção de fundo por efeito Zeeman foi também utilizada por Detcheva e Grobecker [21] para efetuar a determinação de Hg, Cd, Mn, Pb e Sn em frutos do mar. A determinação de Hg foi conduzida em um tubo de Ni com plataforma de Pt em um espectrômetro de GF AAS com correção de fundo por efeito Zeeman direto, enquanto os demais elementos foram determinados com uso de sistema de correção por efeito Zeeman de três campos. Embora os autores aleguem ausência de efeito de matriz nas determinações, a calibração foi efetuada com uso de massas crescentes de materiais de referência certificados para Hg, Cd, Mn e Pb, ao passo que calibração com padrões aquosos foi utilizada para a determinação de Sn.

Vale *et al* [2] efetuaram a determinação de Cd, Cu e Pb em carvão mineral, uma amostra de difícil dissolução, por SS-GF AAS. Para a determinação de Cu, calibração contra padrões aquosos pôde ser utilizada, e nenhum modificador químico foi aplicado, em uma linha secundária devido à alta concentração de Cu nas amostras analisadas. Para Cd e Pb, entretanto, a calibração foi efetuada com materiais de referência certificados, o que foi atribuído à perda de analito e/ou interferência não-espectral, particularmente para Cd. A utilização bem sucedida de um modificador permanente (Ru) foi pela primeira vez descrita para SS, contrariando a teoria de que a eficiência da interação analito-modificador com SS era insuficiente para fornecer

estabilização térmica eficiente. Sete amostras de referência certificadas foram analisadas, com boa concordância entre valores certificados e encontrados. Uma amostra “real” foi também analisada.

A análise por SS-GF AAS foi também aplicada a elementos de determinação complexa por AAS, como fósforo. Coşkun e Akman [22] efetuaram a determinação em amostras de alimentos, utilizando uma mistura de Pd e Ca como modificadores na linha não-ressonante em 213,6 nm. O método foi aplicado a três materiais de referência certificados, e a duas amostras reais. Um procedimento semelhante foi descrito por Resano *et al.* [23] para a análise de poli (propileno) e poli (tereftalato de etileno). Recentemente, em investigações conduzidas com HR-CS AAS, Lepri *et al.* [24] mostraram que uma fração significativa da absorção medida na região de 213,6 nm é, de fato, proveniente de monóxido de fósforo (PO). Diversas outras aplicações da SS-GF AAS podem ser mencionadas, como a avaliação da homogeneidade de materiais de referência certificados [25], determinação de Co e Zn em complexos vitamínicos e solos [26], determinação de B em tecidos de plantas [27], preparação e estudo de micro-homogeneidade para Cd e Pb em fígado bovino [28] e monitoramento de Hg em solos [29], entre outros. Muitas das aplicações concentram-se na análise de amostras biológicas [30-34]; materiais de difícil dissolução como carvão [35,36], sedimentos [11,37], baritas [38] e óxidos refratários [39,40].

1.2. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)

1.2.1. Histórico

Os experimentos de Bunsen e Kirchhoff sobre o princípio da “reversão de linhas” na segunda metade do século XIX foram conduzidos utilizando uma fonte contínua de radiação. Outros pesquisadores, como Lockyer, utilizaram equipamentos semelhantes, o que se justifica pelo fato que fontes contínuas de radiação serem as únicas fontes confiáveis disponíveis e por adequarem-se ao propósito de detectar e medir a absorção da radiação, que caracterizava-se

pelo aparecimento de linhas negras no espectro contínuo projetado em um anteparo. Nesta época e até a primeira metade do século XX, a maioria dos experimentos era conduzida medindo a emissão atômica, uma vez que se considerava mais fácil detectar um sinal luminoso em frente a um anteparo escuro do que uma pequena atenuação na intensidade de emissão sobre um pequeno intervalo espectral em frente a um fundo luminoso. Em 1952, Alan Walsh, um químico australiano com anos de experiência em análise de metais e espectroscopia molecular, questionou o fato de se utilizar usualmente a absorção de radiação, enquanto a espectrometria atômica era medida em emissão. Walsh concluiu não haver uma razão consistente para negligenciar os espectros de absorção atômica [1], embora tenha formulado alguns requisitos básicos que deveriam ser seguidos para o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica. Primeiramente, uma resolução de aproximadamente 2 pm seria necessária para que pudessem ser utilizadas fontes contínuas de emissão para medir quantitativamente a absorção atômica. Obviamente, nenhum espectrômetro da época dispunha de tal resolução, e então Walsh concluiu que seriam necessárias fontes de radiação com linhas de emissão as mais estreitas possível. Desta forma, a função do monocromador seria simplesmente isolar a linha analítica das demais linhas emitidas pela fonte, o que dispensaria o uso de monocromadores de alta resolução. Assim, fontes de emissão de linhas, especialmente lâmpadas de cátodo oco (HCL) foram desenvolvidas e são, até hoje, utilizadas em instrumentos comerciais. A técnica de AAS convencional com fonte de linha (LS) desenvolveu-se a partir dos princípios de Walsh, e pode ser considerada hoje uma técnica bem estabelecida e consolidada.

O desenvolvimento e difusão dos instrumentos de LS AAS e o sucesso obtido na utilização da técnica estão centrados em algumas vantagens características, que incluem: (i) o desenho relativamente simples e barato, permitindo a utilização de monocromadores de média resolução sistemas de detecção simples, (ii) a alta seletividade e especificidade como consequência do uso de fontes de emissão de linhas específicas para cada elemento e do princípio da modulação, (iii) a redução em interferências espectrais causadas por sobreposição de linhas analíticas (em especial se comparado à emissão atômica), e (iv) a tolerância relativamente alta da chama e de atomizadores

eletrotérmicos frente a constituintes da matriz [41]. Embora estas qualidades caracterizem a robustez, seletividade e simplicidade da LS AAS, algumas limitações estão associadas à técnica, incluindo (i) determinação de um elemento por vez, requerendo um lâmpada por elemento, (ii) atenuação da radiação medida sobre intervalos espectrais estreitos (correspondentes à largura da linha emitida pela fonte), restringindo a disponibilidade de informação acerca do ambiente espectral e (iii) absorção total e fundo são medidos seqüencialmente, o que compromete a avaliação do sinal para fundo que muda rapidamente com o tempo e requer sistemas de correção de fundo capazes de detectar e eliminar interferências, como a correção com lâmpada de deutério e correção por efeito Zeeman, que acrescentam complexidade e custo elevado aos espectrômetros de AA. Embora a correção de fundo por efeito Zeeman tenha atingido elevado nível de desempenho, seu funcionamento não é ideal em todos os casos, e algumas limitações práticas estão associadas a todos os sistemas de correção de fundo em LS AAS.

Apesar da consolidação da técnica de LS AAS, a pesquisa envolvendo a utilização de fontes de emissão de radiação contínua em AAS continuou se desenvolvendo. Em 1974, Keliher e Wohlers [42] utilizaram pela primeira vez um espectrômetro de alta resolução para AAS com fonte contínua (CS). Sistemas semelhantes foram estudados e desenvolvidos, e particularmente as investigações efetuadas pelo grupo de Harnly [43-46] contribuíram significativamente para o desenvolvimento da técnica de CS AAS. A grande revolução para o desenvolvimento da CS AAS ocorreu, entretanto, na segunda metade da década de 1990, com os trabalhos realizados pelo grupo de Becker-Ross em Berlim, Alemanha. Becker-Ross *et al.* inicialmente determinaram os requisitos para CS AAS [47], e então especificaram e desenvolveram o instrumento atendendo a estes requisitos.

1.2.2. Instrumentação

Heitmann *et al.* [48] descreveram, em 1996, o primeiro instrumento de HR-CS AAS com as configurações semelhantes às dos aparelhos atuais. O aparelho foi adaptado tendo como base um modelo comercial de um

espectrômetro convencional de LS AAS, que teve o compartimento de lâmpadas, monocromador e detector totalmente removidos e substituídos pelos componentes do HR-CS AAS. A representação esquemática dos principais componentes está mostrada na Figura 3.

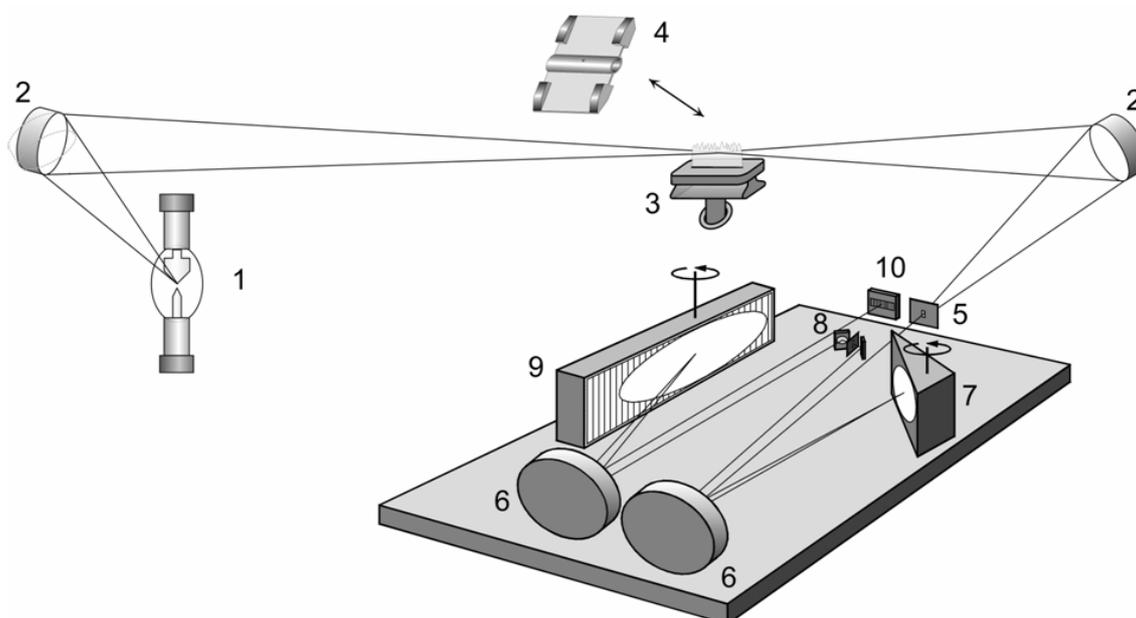


Figura 3. Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. No esquema, têm-se: (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3-4) atomizador (chama ou forno de grafite); (5) entrada do monocromador; (6) espelhos parabólicos; (7) prisma; (8) fenda intermediária ajustável; (9) rede echelle e (10) detector CCD.

O primeiro componente característico do HR-CS AAS é a fonte de radiação. Em princípio, diversas fontes de radiação poderiam ser utilizadas no HR-CS AAS, mas o parâmetro mais crítico consiste na intensidade de emissão na região do UV distante, até 190 nm. Assim, uma lâmpada de arco curto de Xe, similar à utilizada para iluminação de estádios, foi especialmente desenvolvida para fornecer elevada potência radiante especialmente na região do UV. A lâmpada opera em modo *hot-spot*, no qual a descarga é caracterizada pela formação de um ponto de plasma de pequenas dimensões (diâmetro menor que 0,2 mm) próximo à superfície do cátodo. A distância entre os eletrodos é tipicamente menor que 1 mm, e a pressão de Xe no interior da lâmpada é de aproximadamente 17 bar, quando fria. A lâmpada é operada a

uma potência nominal de 300 W. Devido ao pequeno diâmetro do ponto de emissão, o feixe formado sobre a superfície do eletrodo é instável em relação ao seu posicionamento. Para corrigir seu posicionamento, há um sistema de estabilização ativa do feixe em relação à entrada do monocromador, onde um pequeno espelho elipsoidal controlado por um dispositivo piezoelétrico move-se para garantir que o feixe de radiação esteja incidindo efetivamente no centro do atomizador. Com estas características, a intensidade de emissão excede a de uma lâmpada de cátodo oco em 1 a 3 ordens de grandeza, o que contribui para a obtenção de elevada razão sinal/ruído (S/N) [41].

Um monocromador de alta resolução denominado DEMON (*double-echelle monochromator*) constitui o segundo diferencial da técnica de HR-CS AAS. O DEMON é constituído basicamente por um prisma e uma rede de difração echelle, em arranjo Littrow. O prisma tem a função primordial de efetuar a pré-dispersão da radiação emitida. Pequeno segmento do espectro contínuo passa, então, por uma fenda intermediária ajustável, e em seguida na rede echelle, onde é finamente dispersa. O arranjo dos componentes do monocromador permite uma montagem altamente compacta, e uma resolução tipicamente superior a $\lambda/\Delta\lambda = 100.000$ pode ser alcançada na região do UV. O ajuste preciso do comprimento de onda é realizado pela rotação do prisma e da rede echelle, através de motores de passos. Obviamente, um monocromador de alta resolução, como o descrito acima, requer um sistema ativo de estabilização de comprimento de onda para contornar quaisquer problemas de flutuação. Neste sentido, uma lâmpada de neônio interna é posicionada em frente à fenda intermediária, emitindo várias linhas relativamente estreitas na faixa de 580 a 720 nm. Como a radiação que é emitida pela lâmpada de Ne não passa pelo prisma pré-dispersor, as linhas são separadas pela rede echelle em várias ordens sobrepostas, o que implica no fato de que para cada posição da rede há ao menos uma linha de Ne que irá atingir o detector. Estas linhas são então atribuídas a um *pixel* correspondente no detector e este sistema é utilizado para estabilização, de maneira que a precisão é limitada apenas pelo motor de passos, que ajusta a posição da rede [41,48,49].

Finalmente, a radiação dispersa pelo monocromador incide no detector, que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD), sensível na região do UV. O detector possui 512 x 58 pixels, com

dimensões individuais de $24 \times 24 \mu\text{m}$. Como cada pixel é equipado com um amplificador individual, o instrumento opera de fato com 512 detectores independentes, 200 dos quais são usualmente utilizados para propósitos analíticos, sendo que uma linha atômica usualmente distribui-se por cerca de 5 a 10 pixels. O detector CCD oferece o registro efetivo de distribuições de intensidade resolvidas tanto espectral quanto temporalmente, além de elevada exatidão mecânica e desempenho fotométrico. O modo de iluminação do detector permite uma grande eficiência quântica, alcançando até 0,9 elétrons por fóton na região do UV. Com estas características, todo o ambiente espectral a cerca de 0,2 nm em cada lado da linha analítica torna-se “visível”, o que permite obter um nível sem precedentes de informação acerca da região espectral sob análise. Além de permitir a observação do sinal em função do tempo, o sistema permite também obter a informação espectral e, unindo a variação do sinal às duas dimensões, espectros tridimensionais são gerados, fornecendo informações sobre o comportamento temporal do sinal analítico, bem como informações sobre o ambiente espectral e sobre a presença e distribuição de sinais de concomitantes na região analisada [41].

1.2.3. Correção de fundo

Embora alta seletividade e especificidade sejam características inerentes à AAS, a radiação que passa pelo atomizador pode ser atenuada não somente pela absorção por átomos, como também por outros efeitos que são freqüentemente classificados como “não-específicos” ou como “fundo”. Obviamente, o fundo deve ser corrigido para permitir apenas a avaliação do sinal analítico, e para instrumentos convencionais isto requer corretores específicos. Um sinal de fundo não corrigido ou corrigido ineficientemente acarreta em interferências espectrais.

As principais causas de fundo incluem a absorção de radiação por moléculas gasosas e o espalhamento de radiação por partículas. No primeiro caso, moléculas diatômicas absorvem radiação para promover transições eletrônicas, e um espectro com estrutura fina característica resulta do processo. A estrutura fina é determinada por transições entre níveis rotacionais

e vibracionais de um determinado estado eletrônico para um outro estado, representando transições entre estados energéticos discretos da molécula. No segundo caso, a radiação é espalhada por partículas sólidas vaporizadas no atomizador, decorrentes de uma eliminação incompleta durante as etapas de pré-tratamento térmico (i.e., pirólise), no caso de atomização eletrotérmica. O espalhamento de radiação constitui um evento contínuo, que é inversamente proporcional ao comprimento de onda na quarta potência [1].

Existem ao menos duas diferenças distintas na medida de fundo entre HR-CS AAS e LS AAS. Primeiramente, devido à alta resolução espectral e ao detector CCD, a natureza do fundo e sua distribuição espectral tornam-se visíveis, o que facilita consideravelmente tomar uma medida apropriada para sua correção. Em segundo lugar, a medida da absorção atômica e do fundo é estritamente simultânea, o que permite a correção mesmo dos sinais de fundo mais rápidos. O processamento de sinais de um ciclo analítico em HR-CS AAS segue uma seqüência, pela qual antes da leitura do sinal propriamente dita, um número determinado de varreduras de intensidade é realizado e armazenado para utilização posterior como referência. Então, cada intensidade individual da varredura analítica, armazenada durante a etapa de leitura (atomização), é dividida pelo sinal de intensidade de referência, resultando em um fator de correção de intensidade. Desta forma, todos os erros sistemáticos, como erros de pixel e iluminações diferentes do espectrômetro são removidos das varreduras analíticas. O fator de correção de intensidade representa o fundo não-específico de banda larga, que leva a um decréscimo na intensidade total do sinal. Finalmente, a absorvância é calculada a partir das varreduras de intensidade analítica individuais, resultando em um gráfico tridimensional de absorvância *versus* comprimento de onda e tempo. No total, quatro diferentes tipos de sinais podem ser observados: a absorvância do analito, a absorvância de átomos concomitantes, a absorção pelo espectro de estrutura fina de moléculas de concomitantes e absorção em bandas largas. Todas são gravadas simultaneamente, mas ao menos uma será removida automaticamente durante a etapa de cálculo e não deve ser vista nos plots finais. Assim, uma das características do HR-CS AAS é a correção para qualquer evento espectralmente contínuo, o que inclui, por exemplo, fundo causado pelo espalhamento de radiação por partículas vaporizadas no

atomizador. Este tipo específico de correção considera que as variações na intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe, bem como o fundo contínuo são perfeitamente correlacionados no tempo dentro da pequena faixa espectral de 0,3 – 0,6 nm que é gravada; este princípio é assegurado pelo fato que os pixels convertem de maneira simultânea os fótons incidentes em fotoelétrons, o que garante que variações proporcionais na intensidade sejam precisamente convertidas em variações proporcionais nos sinais individuais de cada pixel. Esta correção para eventos contínuos adiciona-se à alta intensidade de emissão da fonte contínua e auxilia no fato de não ser necessária a modulação de radiação neste sistema, uma vez que a radiação de corpo negro emitida pelo atomizador, por exemplo, é obviamente um evento contínuo e pode ser corrigido pelo sistema [41].

A “visibilidade” de toda a região espectral sob análise permite, ainda, eliminar o efeito da presença de fundo caso este não absorva no mesmo comprimento de onda do analito de interesse (separação espectral) e/ou caso analito e fundo apareçam em momentos distintos durante a etapa de atomização (por exemplo, se a matriz é mais volátil que o analito ou vice-versa), como pode ocorrer com uso de atomização eletrotérmica. Este tipo de separação é altamente eficaz devido à alta resolução da técnica. Além disso, o *software* pode fornecer ampla capacidade de processamento pós-leitura.

Em casos extremos nos quais há sobreposição temporal e espectral entre o sinal analítico e o fundo, algo relativamente comum em casos onde moléculas geradas no atomizador absorvem radiação na região espectral sob análise, é possível ainda efetuar a correção utilizando um algoritmo de mínimos quadrados. O *software* do instrumento permite medir e armazenar espectros de referência, e estes espectros podem ser subtraídos do espectro original de determinada amostra. O procedimento matemático, neste caso, consiste em um ajuste linear do espectro de referência a cada espectro individual da amostra que foi medido em função do tempo, tipicamente centenas ou milhares de espectros por medida. O espectro de referência terá então sua intensidade aumentada ou diminuída após a multiplicação por um fator de magnificação. As diferenças entre os espectros da amostra e referência são então calculadas pixel a pixel e a soma dos quadrados sobre todos os pixels será adicionada. Após este processo, o fator de magnificação será variado para minimizar a

soma dos quadrados, ou seja, para encontrar os 'mínimos quadrados'. Utilizando este procedimento, a parte específica correspondente à absorção de fundo será eliminada, uma vez que corresponde à estrutura fina do espectro de referência. Uma combinação linear de mais de um espectro de referência pode ser usada com o mesmo propósito [41,49]. Embora seja interessante conhecer que tipo de molécula está causando a interferência espectral, esta informação não é absolutamente necessária. Primeiramente, existe apenas um número bastante limitado de moléculas diatômicas que podem existir nas temperaturas tipicamente utilizadas para atomização em chamas e em tubos de grafite em concentrações elevadas o suficiente para produzir um espectro de absorção molecular detectável. De qualquer maneira, os espectros da maioria dessas moléculas são conhecidos e relatados na literatura e, além disso, não haverá problema caso o espectro de absorção molecular errado seja escolhido para a correção, uma vez que o *software* irá simplesmente desconsiderá-lo. Isto significa que diversos espectros de referência podem ser testados até que o espectro apropriado seja encontrado [41].

1.2.4. Características da HR-CS AAS

Como em AAS a absorvância e, portanto, a sensibilidade depende da razão entre a potência de radiação incidente e a potência transmitida, este parâmetro é virtualmente independente da intensidade de emissão da fonte de radiação. Por esta razão, a mesma sensibilidade deve ser esperada para LS AAS e HR-CS AAS, embora haja alguns desvios causados especialmente pela diferença entre a sobreposição que ocorre entre a radiação emitida e a linha de absorção devida a deslocamentos de linha, estrutura hiperfina, entre outros, que resultam em um coeficiente de absorção diferente.

Uma grande desvantagem de LS AAS tem sido o intervalo linear relativamente curto das curvas de calibração, de duas a três ordens de magnitude de concentração. Os limites da faixa linear de trabalho têm origem na radiação espúria e na limitação na largura das linhas de emissão da fonte de radiação, que não é monocromática e apenas de 3 a 5 vezes mais estreita que o perfil de absorção. Em HR-CS AAS, a faixa de calibração é limitada

apenas pela quantidade de radiação espúria no monocromador, embora na prática os limites sejam impostos pelo tamanho do arranjo do detector, o aumento na possibilidade de interferências espectrais e a habilidade de limpar o atomizador após a introdução de elevadas concentrações do analito. Além disso, em HR-CS AAS é possível reduzir intencionalmente a sensibilidade pela avaliação das asas das linhas atômicas, utilizando pixels periféricos e desprezando o sinal nos pixels centrais (centro da linha). Com isso, há um aumento significativo da faixa linear de calibração. O fato de ser utilizado um detector CCD, em vez de um detector integrador como tubo fotomultiplicador é um fator relevante para a ampliação da faixa linear das curvas de calibração [50].

Para um detector CCD, o ruído de absorvância é independente da fenda espectral, mas depende do número de pixels de medida e de referência, de maneira que o primeiro deve ser o menor possível e menor que o segundo. O outro componente que influencia o ruído é a intensidade da fonte de radiação, de maneira que o ruído de absorvância é inversamente proporcional à raiz quadrada da intensidade. Como a intensidade da fonte de radiação é uma a três ordens de magnitude maior que em fontes de linha para AAS convencional, uma melhora na razão sinal/ruído (S/N) e no limite de detecção (LOD) por fatores de três a dez devem ser esperados, exceto se outros fatores, como o ruído proveniente da chama, se tornarem dominantes [41]. Como resultado da correlação quase perfeita entre os valores de intensidade espectral no pequeno intervalo de observação, o sinal de absorvância mínimo detectável é determinado apenas por variações estatísticas da intensidade entre os pixels vizinhos. Isto significa que um aumento na intensidade de radiação ou do tempo de medida por um fator de quatro irá reduzir o ruído na absorvância por um fator de dois.

Diversas vantagens do HR-CS AAS podem ser sumarizadas, dentre as quais se destacam [41,49]:

- uso de uma única fonte de radiação para todos os elementos e linhas;
- melhora na razão S/N devido à alta intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe;

- ausência de “linhas fracas”, uma vez que a emissão é contínua e a intensidade é aproximadamente uniforme nas diversas regiões do espectro UV-Vis;
- toda a região espectral na vizinhança da linha analítica torna-se visível, permitindo obter muito mais informações, por exemplo a respeito do fundo, indisponíveis em aparelhos convencionais de AAS;
- correção simultânea do fundo nas proximidades da linha analítica;
- *software* permite o amplo processamento pós-leitura dos sinais, permitindo selecionar pixels de referência adequados e definir limites de integração;
- possibilidade de armazenar espectros de referência de absorção de fundo causada por moléculas com cujo espectro de excitação é sobreposto a um espectro rotacional fino, para subtração do espectro da amostra através de um algoritmo de mínimos quadrados;
- correção automática para todos os eventos contínuos, como absorção molecular (espectros de dissociação molecular) e outros fenômenos em banda larga como emissão do atomizador e espalhamento de radiação por partículas;
- faixa linear de calibração com variação de até cinco ordens de grandeza;
- melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em amostras complexas.

Futuramente, espera-se que o uso de um detector bidimensional apropriado permita em AAS medidas multielementares de maneira simultânea, embora esta tecnologia ainda não esteja disponível, ao menos a custos que justifiquem seu uso. No momento, determinações multielementares em seqüência rápida podem ser realizadas na versão comercial do instrumento, com atomização em chama.

1.2.5. Aplicações da HR-CS AAS

Embora a HR-CS AAS tenha um tempo relativamente curto de existência, diversos trabalhos têm demonstrado o elevado potencial da técnica

para contornar problemas encontrados com LS AAS e para desenvolvimento de metodologias analíticas englobando a análise de amostras complexas, especialmente com análise direta de sólidos. Alguns exemplos serão brevemente comentados a seguir, e uma revisão publicada recentemente [51] contempla todas as aplicações da HR-CS GF AAS.

Becker-Ross *et al.* [52] utilizaram a HR-CS GF AAS com atomização em forno de grafite para determinar As e Se em urina humana. Os autores identificaram a presença de fundo estruturado causado por PO e NO na determinação, e efetuaram a correção de fundo por mínimos quadrados para eliminar a interferência. O mesmo procedimento foi aplicado à GF AAS convencional, e os autores demonstraram que a correção de fundo por efeito Zeeman foi ineficiente para eliminar o fundo pelo espectro rotacional fino de PO. Com HR-CS GF AAS, entretanto, bons resultados foram obtidos na análise de duas amostras de urina de controle.

Welz *et al.* [53] avaliaram interferências na determinação de TI em suspensões de sedimento marinho. Os autores identificaram uma linha secundária de Fe na região espectral sob análise, e a presença de fundo estruturado, que foi atribuído ao espectro de excitação eletrônica de moléculas contendo enxofre. Similarmente, Silva *et al.* [3] desenvolveram um método utilizando HR-CS GF AAS para a determinação de TI em amostras de carvão utilizando SS. Paládio (em solução) e Ru (permanente) foram avaliados como modificadores químicos, e bons resultados foram obtidos em todos os casos, mesmo na ausência de modificador, com calibração contra padrões aquosos.

Vale *et al.* [54] e Lepri *et al.* [55] investigaram a determinação de Ni e V em amostras de óleo cru. Os autores observaram um comportamento anômalo nas curvas de pirólise obtidas com LS AAS, que possuíam um perfil descendente até atingir um platô acima de cerca de 800 °C. Com LS AAS, a investigação em temperaturas de pirólise inferiores a 600 °C não foi possível devido ao alto nível de fundo ocasionado pelo espalhamento de radiação por partículas; com HR-CS GF AAS, foi possível efetuar a investigação em baixas temperaturas de pirólise (< 400 °C), e foi constatado que parte do conteúdo inicial de Ni e V nas amostras de óleo estava sendo perdida sob a forma de porfirinas voláteis de baixo peso molecular em temperaturas superiores a 400 °C. Esta descoberta permitiu efetuar um tipo de especiação, inclusive utilizando

LS GF AAS, uma vez que Pd foi capaz de estabilizar termicamente a fração volátil dos analitos [56].

Ribeiro *et al.* [57] compararam LS GF AAS e HR-CS GF AAS para a determinação de Co em amostras biológicas utilizando tratamento alcalino com hidróxido de tetrametilamônio ou análise direta de sólidos. Fundo estruturado devido ao espectro rotacional fino de PO foi visualizado com HR-CS GF AAS, e sob condições otimizadas a determinação pôde ser conduzida com ambas as técnicas. Um LOD de 4 pg foi obtido para SS por HR-CS GF AAS, ao passo que um LOD de 13 pg foi obtido por LS AAS.

Borges *et al.* [58] efetuaram a análise de amostras de carvão para a determinação de Pb utilizando SS-HR CS GF AAS sem uso de modificadores químicos e com calibração contra padrões aquosos. Um LOD comparável ao de técnicas tipicamente mais sensíveis, como ETV-ICP-MS, e cinco vezes menor que em um procedimento similar por LS GF AAS foi obtido. Recentemente, Heitmann *et al.* [59] demonstraram o uso de HR-CS GF AAS para a determinação indireta de não-metals. Fósforo, enxofre, flúor e alumínio foram determinados pela absorção molecular de PO, CS, GaF e AlCl, respectivamente, e aplicados à análise de cinco materiais de referência certificados. A utilização de modificadores químicos para a determinação de P foi também investigada utilizando HR-CS GF AAS [24]. Os autores mostraram que parte da absorção medida no dublete em 213,6/213,5 nm é proveniente de moléculas de PO, e que a utilização de determinados modificadores leva à alteração da razão P/PO.

1.3. Sistemas de ionização à pressão atmosférica para espectrometria de massa

Uma das características tradicionais da espectrometria de massa (MS) consiste no fato de utilizar, tradicionalmente, sistemas de introdução de amostras que utilizam baixas pressões ou regiões inacessíveis que se encontram intimamente acopladas ao sistema de vácuo [60]. Sistemas tradicionais como o plasma indutivamente acoplado (ICP) e o impacto de elétrons podem ser incluídos nesta classe de sistemas, que apresentam

características distintas, sendo eficientes para uma vasta gama de aplicações. O advento da ionização por eletrospray (ESI) [61] propiciou uma maneira eficiente de separar o analito da matriz, presente em fase líquida, de modo a transferir íons livres da solução à pressão atmosférica para o ambiente de alto vácuo requerido para análise por MS. Este fato abriu um precedente para que técnicas como a dessorção/ionização por laser assistida pela matriz (MALDI) pudessem ser adaptadas de modo a operar à pressão atmosférica, permitindo, desta forma, a detecção de analitos dispersos em uma matriz em fase condensada. Este desenvolvimento trouxe uma série de características benéficas à MS, como a simplificação do procedimento de análise, a facilidade de uso e a ampliação na gama de amostras passíveis de análise por MS. Apesar de esta evolução ter levado a melhorias significativas, todas as fontes de ionização à pressão atmosférica tradicionais ainda possuíam como característica o laborioso processo de preparo das amostras, freqüentemente envolvendo dissolução ou recobrimento com uma matriz adequada à análise. Duas técnicas inovadoras de ionização à pressão atmosférica, a dessorção com ionização por eletrospray com (DESI) [60] e a análise direta em tempo real (DART) [62], permitiram, pela primeira vez, a análise de amostras em sua condição natural, sem qualquer tipo de pré-tratamento. Em DESI, gotículas de solução aquosa do eletrospray são direcionadas à superfície de interesse, contendo a amostra, de modo a dessorver íons da superfície. Os íons dessorvidos são então conduzidos ao MS por intermédio de uma linha de transferência mantida à pressão atmosférica [60]. Em DART ocorre um processo semelhante, no qual um plasma gerado à pressão atmosférica atua de modo a dessorver íons de uma superfície [62]. Outros sistemas de introdução, derivados das técnicas de ESI e de ionização química à pressão atmosférica (APCI), surgiram nos últimos 3 anos, sendo aplicadas com sucesso a uma série de compostos como fármacos, pesticidas e organoclorados [63]. Os sistemas de dessorção e ionização à pressão atmosférica têm adquirido importância crescente nos últimos anos, caracterizada pela comercialização de novos dispositivos e pela ampliação das diversas aplicações, o que se deve ao sucesso em aproximar o ambiente de análise e o sistema de vácuo do espectrômetro [63].

1.3.1. A análise direta em tempo real (DART)

O desenvolvimento de novas fontes estáveis e eficientes de íons para espectrometria de massa é alvo de um grande número de investigações. Parte dos esforços neste sentido está focada no desenvolvimento de fontes de ionização à pressão atmosférica, que usualmente resultam em dispositivos de construção e operação relativamente simples, além de estarem freqüentemente associado à construção de instrumentos compactos e com custo operacional reduzido.

1.3.1.1. Fundamentação teórica

Em 2005, Cody *et al.* iniciaram o desenvolvimento de um dispositivo que atende aos requisitos de uma fonte de íons eficiente para espectrometria de massa. Um dos conceitos mais remotos utilizava descargas elétricas à pressão atmosférica em nitrogênio e hélio como fonte de elétrons. Após alguns experimentos iniciais com um protótipo, o fluxo de gás da fonte de descarga foi direcionada para a interface à pressão atmosférica de um espectrômetro de massa por tempo de voo. Uma avaliação mais detalhada dos íons produzidos revelou que espécies eletronicamente excitadas de He ou espécies de N em estados vibracionais excitados eram responsáveis pela ionização das espécies da amostra. A fonte mostrou-se altamente sensível, detectando vapores em níveis traço provenientes de atividades realizadas a uma grande distância do ambiente do laboratório. Outros produtos químicos como ácido acético, acetonitrila, piridina e ácido nítrico puderam ser detectados de uma grande distância, simplesmente abrindo o frasco por alguns segundos. Outra característica importante foi a capacidade da fonte de dessorver e ionizar compostos diretamente da superfície sólida. Devido a esta versatilidade de amostragem, tornou-se aparente que este dispositivo consistia em uma fonte de íons à pressão atmosférica extremamente potente, o que permitiria sua combinação com espectrometria de massa ou espectrometria de mobilidade iônica [62].

Com base nos resultados obtidos, os autores propuseram o nome de “análise direta em tempo real” (DART – *direct analysis in real time*) para a nova fonte de íons. O DART baseia-se nas reações de espécies em estados eletrônicos ou vibracionais excitados com moléculas reagentes e analitos polares ou apolares [62,64]. Uma teoria alternativa afirma que as espécies metaestáveis geradas a partir da descarga elétrica em gases inertes reagem com moléculas presentes no ar e com água, de modo a produzir espécies iônicas reativas, responsáveis pela dessorção e ionização das espécies de interesse analítico [63]. Até o presente momento, entretanto, os dados da literatura são pouco conclusivos em relação aos processos de ionização que ocorrem com uso da fonte DART, e particularmente a otimização dos parâmetros operacionais da fonte de íons não foi demonstrada em termos gerais.

Segundo Cody *et al.* [62], o mecanismo de ionização é variável e depende da natureza do gás, da concentração do analito e da polaridade dos íons. Usualmente, o sistema é alimentado com N₂ ou He, embora outros gases como Ar também possam ser utilizados. O uso de N₂ produz estados excitados de baixa energia, de modo que se espera uma ionização eficiente apenas para espécies cujo potencial de ionização seja inferior à energia de seu estado vibracional excitado. Acredita-se que a ionização Penning, caracterizada pela ionização através da energia térmica decorrente da colisão com espécies neutras eletronicamente excitadas [65], seja o principal mecanismo responsável pela ionização de espécies moleculares. Fragmentos derivados da espécie molecular original só devem ser produzidos se a espécie neutra correspondente possuir um baixo potencial de formação ou entalpia de formação suficientemente alta para produzir a reação. Quando He é utilizado como gás na fonte DART, um estado excitado com energia de 19,8 eV é primariamente gerado. Esta espécie reage rapidamente com água, formando *clusters*, que atuam no processo de ionização.

Outro processo de significância na ionização de espécies moleculares advém da produção de elétrons por espécies metaestáveis, através da ionização Penning de espécies neutras ou pela interação das espécies com uma superfície, por exemplo, um eletrodo. Uma vez formados, os elétrons adquirem energia cinética que será convertida em calor; a interação destes

elétrons com espécies de alta afinidade eletrônica resultará, então, na formação de íons de carga negativa.

1.3.1.2. Instrumentação

A fonte básica de DART consiste em um tubo dividido em diversas câmaras através das quais um gás, como N_2 ou He, flui. A fonte está esquematicamente representada na Figura 4.

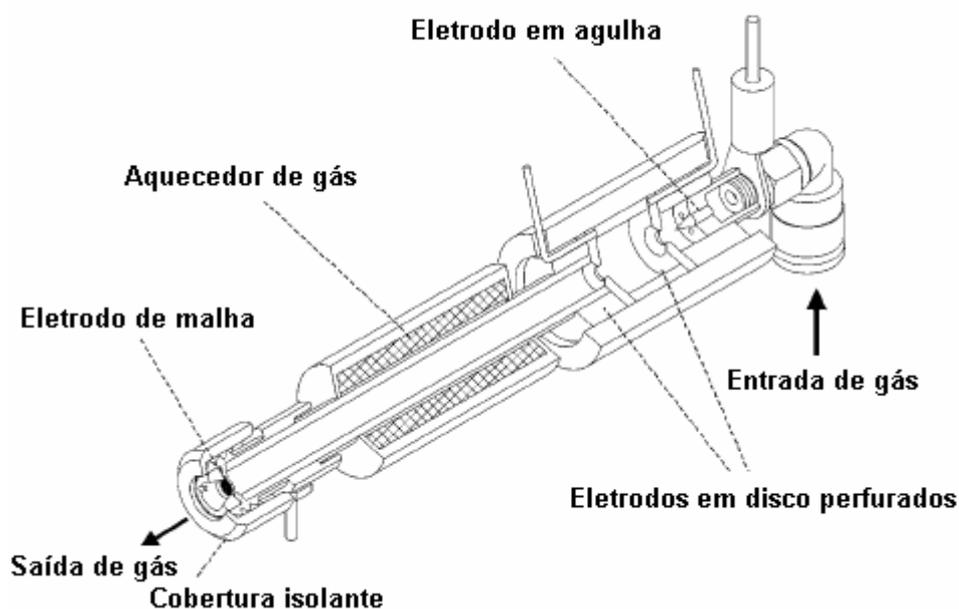


Figura 4. Representação em corte da fonte DART (adaptado de [62]).

O gás é introduzido em uma câmara de descarga contendo um cátodo e um ânodo. Um potencial elétrico de 1 a 5 kV, aplicado a um eletrodo em forma de agulha, inicia uma descarga elétrica, produzindo íons, elétrons e espécies excitadas no plasma. Acredita-se que as espécies excitadas eletronicamente ou vibracionalmente (espécies metaestáveis de He ou N_2) sejam os agentes ativos em DART. O gás então flui para o interior de uma segunda câmara, onde um eletrodo secundário, em forma discóide, possui a função de remover íons do fluxo de gás. O fluxo de gás passa então através de uma terceira região, que pode ser opcionalmente aquecida, e é finalmente direcionado a um terceiro eletrodo, em forma de grade, cuja função é atuar como repelente de íons e remover íons de polaridade oposta de modo a prevenir perda de sinal pela

recombinação íon-íon. O gás que atravessa o terceiro eletrodo perfurado é direcionado para o orifício de amostragem do espectrômetro de massa; uma cobertura isolante protege a amostra e o operador de qualquer exposição. Elétrons também podem ser produzidos por ionização superficial de Penning e por oxidação de átomos e moléculas de Rydberg presentes no fluxo de gás. O fluxo de gás pode ser direcionado para uma amostra líquida ou sólida, ou pode interagir com amostras em fase vapor. O fluxo de gás do DART pode ser dirigido diretamente ao orifício do espectrômetro de massa, ou pode ser refletido a partir da superfície de uma amostra para o interior do espectrômetro [62]. Uma representação esquemática do DART é mostrado na Figura 5.

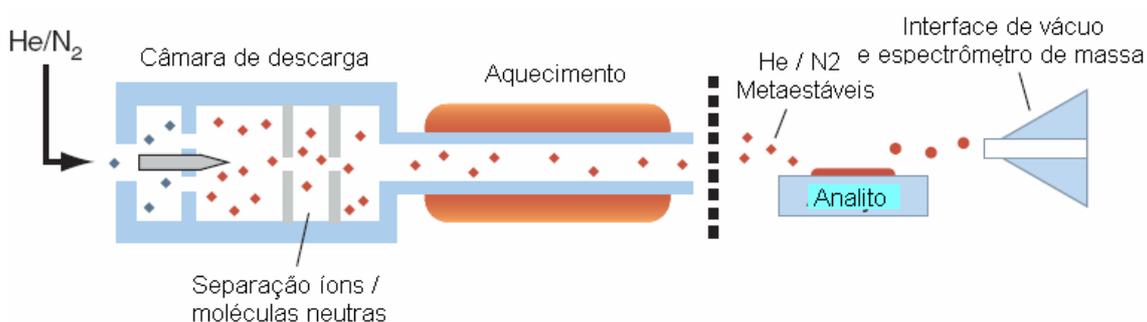


Figura 5. Representação esquemática do sistema DART para análise por espectrometria de massa de amostras sólidas sem preparo prévio.

Embora geometrias ótimas existam para aplicações específicas, o posicionamento exato, a distância e o ângulo do DART em relação à superfície da amostra não constituem parâmetros críticos. Vazões de gás típicas de 1 L min⁻¹ podem ser utilizadas. A distância típica entre DART, amostra e orifício do espectrômetro pode variar usualmente de 5 a 25 mm. Entretanto, íons puderam ser detectados mesmo quando o DART foi posicionado a 1 m de distância do espectrômetro de massa [62].

1.3.1.3. Características e aplicações da espectrometria de massa com DART

As espécies iônicas tipicamente observadas com DART são dependentes de uma série de fatores, que incluem a presença de

concomitantes, a natureza do gás e a polaridade do íon. Íons moleculares são observados para diversos compostos, particularmente com uso de N_2 . A utilização de He produz com freqüência cátions protonados, $[M+H]^+$. Íons negativos são também observados com freqüência, particularmente radicais do íon molecular ($[M^\bullet]$) e espécies com perda de prótons ($[M-H]^-$). Adutos com contra-íons como NH_4^+ e Cl^- podem também ser observados com certa freqüência. A fragmentação é pouco comum, e mais freqüente com uso de He como gás da fonte DART. Todas estas características tornam consideravelmente mais simples a interpretação do espectro de massas obtido com uso de DART, mesmo quando comparado à ESI, por exemplo.

A sensibilidade da DART é ainda pouco conhecida, uma vez que aplicações visando à análise quantitativa ainda não foram demonstradas. Entretanto, para alguns compostos descritos por Cody *et al.* [62], quantidades de analito tão pequenas quanto 2 pg puderam ser detectadas, quando depositadas em superfície inerte e expostas ao gás proveniente da fonte DART.

Embora a DART tenha sido aplicado à análise de gases, líquidos e sólidos, uma aplicação singular envolve a detecção de produtos químicos em superfícies sem nenhuma preparação prévia da amostra, como na extração com solventes. A DART foi utilizada basicamente para detecção e determinação de compostos orgânicos, que incluem medicamentos, peptídeos, drogas de abuso, explosivos e produtos químicos industriais tóxicos [62,66]. Estas espécies foram detectadas em diversas superfícies, como concreto, asfalto, pele humana, cartões de embarque de empresas aéreas, fluidos vegetais e roupas, entre outros. Por utilizar apenas gases inertes, a DART torna-se mais versátil que dispositivos com ionização baseada em radioisótopos e, por fornecer informação em tempo real, a DART atende aos requisitos para procedimento classificatórios ou de alta demanda [62]. Algumas aplicações recentes incluem a detecção de ésteres graxos de bactérias [67], identificação de compostos taxóides em culturas celulares [68], o monitoramento em tempo real de reações de síntese de fármacos [69], a análise de raízes de plantas [70] e a análise de tintas, visando a avaliação da autenticidade de documentos [71]. Recentemente, Grange [72] descreveu o

desenvolvimento de um amostrador, baseado em um suporte para esfregaços de algodão, capaz de permitir a análise de 1000 amostras em cerca de 8 horas.

1.3.2. A análise e determinação de compostos organometálicos

A IUPAC define compostos organometálicos como compostos que contêm ao menos uma ligação metal-carbono entre uma molécula, íon ou radical orgânico e um metal [73]. Os compostos organometálicos vêm adquirindo crescente importância no que diz respeito a desenvolvimento de metodologias analíticas capazes de detectar e quantificar espécies individuais, levando aos conhecidos procedimentos de *especiação*. Esta preocupação com compostos orgânicos derivados de metais e metalóides é justificável pela toxicidade variável apresentada por esses compostos em diferentes organismos vivos, e pelo fato que organometálicos freqüentemente possuem toxicidade mais elevada que seus constituintes metálicos na forma inorgânica. Diversos compostos organometálicos foram ou ainda permanecem sendo utilizados em larga escala para aplicações específicas. Compostos alquílicos de estanho, por exemplo, são fungicidas eficientes utilizados em tintas de embarcações e são também utilizados como pesticidas na agricultura e como estabilizantes na indústria de plásticos. Outros exemplos incluem o uso de organometálicos de Pb como anti-detonantes em combustíveis e derivados de As como armas químicas e pesticidas, dentre muitas outras aplicações. Alguns compostos organometálicos, como metilmercúrio, dimetilarsina e selenometionina são encontrados em organismos vivos, embora possam, em alguns casos, ter efeitos tóxicos em organismos vivos. A utilização de compostos organometálicos através de atividades antropogênicas e mesmo a síntese por organismos vivos são responsáveis pela vasta disseminação destes compostos no meio ambiente, o que requer o desenvolvimento de procedimentos analíticos capazes de identificar e quantificar estes compostos em materiais diversos [74].

Os procedimentos descritos na literatura capazes de efetuar análise de *especiação* de compostos organometálicos são freqüentemente complexos e sugerem o uso de uma série de técnicas distintas. Técnicas cromatográficas, como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia a gás

(GC) são constantemente associadas a técnicas de detecção como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e ESI-MS, entre outras. Procedimentos de extração incluem o uso de microondas, a extração por solventes ou a micro-extração em fase sólida (SPME), esta última usualmente acompanhada da derivatização dos compostos organometálicos, com o intuito principal de aumentar a volatilidade dos mesmos. Embora sejam procedimentos aparentemente eficientes, possuem como característica geral um certo consumo de tempo e certa complexidade, e ainda discute-se se a interconversão de espécies pode, de fato, ser controlada ou contida sob as condições utilizadas em muitos dos procedimentos propostos na literatura.

O uso da espectrometria de massa para caracterização de compostos organometálicos iniciou-se de maneira mais significativa a partir da década de 1970, basicamente devido ao temor de que a inserção de compostos organometálicos fosse reduzir a sensibilidade dos instrumentos [75]. Os primeiros dados foram coletados utilizando métodos de impacto de elétrons, com o intuito principal de obter dados como energia de dissociação e calor de formação de íons e moléculas.

Compostos organometálicos freqüentemente fornecem íons moleculares de intensidade considerável, e são suscetíveis a processos de fragmentação, rearranjo e formação de dímeros, trímeros, etc [76]. Fontes de ionização à pressão atmosférica apenas recentemente foram utilizadas para a investigação de compostos organometálicos, e há poucos relatos na literatura sobre tais procedimentos. A maioria dos relatos refere-se ao uso de laser, ESI ou APCI como fonte de íons. Cullen *et al.* [77] avaliaram a obtenção de espectros de massa de espécies organometálicas de As utilizando dessorção/ionização química e MS. Bjarnasson [78] comparou a dessorção a laser (LD) com o impacto de elétrons como fonte de ionização para compostos de coordenação de Ni, Fe e Co, e observou a alta eficiência da LD para a detecção de compostos de pressão de vapor negligenciável e baixa estabilidade térmica. Wyatt *et al.* [79] utilizaram MALDI com um espectrômetro de massa por tempo de voo para caracterizar compostos de coordenação de V e Fe. Outros trabalhos envolvem a detecção de compostos organometálicos de Sn [80,81], compostos de coordenação de Co, Fe e Sn [82] e cisplatina [83], todos por ESI-MS, entre outros.

2. OBJETIVOS

2.1. Gerais

O presente trabalho teve como objetivo inicial desenvolver e investigar métodos rápidos, sensíveis e confiáveis para a determinação de elementos traço e constituintes minoritários com análise direta de amostras sólidas, utilizando espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com atomização em forno de grafite. Os métodos desenvolvidos visam à aplicação a amostras de matriz complexa e/ou de difícil dissolução, como materiais biológicos, geológicos e nanotubos de carbono.

Na investigação de compostos organometálicos por DART com espectrometria de massa, objetivou-se avaliar a possibilidade de detecção de espécies organometálicas, particularmente de As, Fe, Hg, Pb, Se e Sn, utilizando diferentes estratégias de amostragem. Objetivou-se, ainda, avaliar os parâmetros operacionais da fonte DART, pelo desenvolvimento de um sistema contínuo de amostragem em fase gasosa.

2.2. Específicos

Como objetivos específicos do desenvolvimento de métodos por SS-HR-CS GF AAS, cita-se:

- Investigar a viabilidade de determinação de Ag, Pb, Cr, Ni, Fe e Co utilizando SS em amostras de diferentes matrizes.
- Investigar o uso de modificadores químicos para o desenvolvimento do método, avaliando a utilização de modificadores em solução e termicamente depositados sobre a plataforma de grafite.
- Desenvolver e aperfeiçoar programas de temperaturas adequados às determinações propostas.
- Efetuar investigação criteriosa acerca da presença de fundo contínuo e especialmente fundo estruturado.
- Avaliar a possibilidade de determinação simultânea de dois ou mais elementos.

- Avaliar a possibilidade de determinação utilizando asas da linha analítica.

- Determinar parâmetros de mérito para os métodos desenvolvidos.

Para a investigação de compostos organometálicos utilizando DART-MS, os objetivos específicos incluem:

- Avaliar a possibilidade de detecção de espécies organometálicas, particularmente de As, Se e Hg, investigando parâmetros como formação de dímeros e fragmentação na fonte, além de padrões de fragmentação induzida no MS.

- Comparar espectros de massa obtidos para diferentes compostos organometálicos frente a diferentes formas de amostragem.

- Avaliar possibilidade de detectar espécies organometálicas a partir de amostras sólidas.

- Desenvolver um sistema de amostragem temporalmente estável para os compostos organometálicos, visando à otimização dos parâmetros operacionais.

- Avaliar efeito de parâmetros instrumentais (vazão de gás, temperatura de aquecimento de gás, efeito do uso individual de He e N₂, voltagem dos eletrodos da fonte DART) nos espectros de massas obtidos para diferentes compostos organometálicos.

PARTE 1 – DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO POR SS-HR-CS AAS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

O desenvolvimento de método em HR-CS AAS e as determinações finais foram realizados em um protótipo construído no ISAS (Institute for Analytical Sciences) em Berlim (Alemanha). O protótipo é baseado no modelo AAS 6 Vario (Analytik Jena AG, Alemanha), do qual todo o compartimento óptico, incluindo detector e controles associados, foi removido e substituído por um monocromador DEMON, similar ao sistema descrito por Heitmann *et al.* [4]. O DEMON consiste de um prisma para pré-separação de ordens e uma rede echelle para fornecer um espectro altamente resolvido. Ambos os elementos dispersores estão em montagem Littrow com distâncias focais de 300 e 400 mm, respectivamente, resultando em uma resolução espectral total $\lambda/\Delta\lambda \approx 140.000$ em 200 nm. A variação da largura da fenda intermediária permite determinar o intervalo de espectral a ser registrado. Uma lâmpada de arco curto de xenônio XBO 301 (GLE, Berlim, Alemanha) com uma potência nominal de 300 W e uma distância ≤ 1 mm entre os eletrodos, operada em modo *hot-spot* e emitindo radiação intensa particularmente na região do UV foi utilizada como fonte de radiação contínua. O detector com arranjo CCD sensível à radiação UV com 512 x 58 pixels com dimensões individuais de 24 μm x 24 μm modelo S7031-0906 (Hamamatsu Photonics, Herrsching, Alemanha) operado em modo de leitura vertical foi utilizado, proporcionando uma resolução por pixel de 1,6 μm em 200 nm. Para propósitos analíticos, 200 a 300 pixels foram utilizados, correspondendo a aproximadamente $\pm 0,2 - 0,3$ nm em torno da linha analítica, centrada no pixel 250 (pixel central). Apenas o pixel central e o pixel central ± 1 foram utilizados para avaliação do sinal analítico (exceto para a análise de nanotubos de carbono). Entretanto, apenas os dados obtidos utilizando o pixel central ± 1 são apresentados neste trabalho devido à melhor razão S/N obtida sob estas condições; todavia, excluído este fato, a diferença

entre os dois modos de avaliação é negligenciável. O sistema inclui estabilização ativa de comprimentos de onda por linhas espectrais provenientes de uma lâmpada interna de Ne. O sistema foi controlado por um computador com processador Pentium III de 1000 MHz, sob o comando de um programa de aquisição de dados desenvolvido no ISAS. O sistema permite o registro de até 5000 varreduras sucessivas com um tempo mínimo de integração de 10 ms por varredura. Uma característica importante do *software* consiste na possibilidade de armazenar todos os dados no computador, permitindo que parâmetros como o intervalo de integração e os pixels utilizados para medida e correção de fundo possam ser otimizados *após* a medida.

Todos os experimentos foram conduzidos utilizando tubos de grafite com recobrimento pirolítico para amostragem de sólidos sem o orifício de injeção (Analytik Jena AG) e as amostras foram inseridas no tubo de grafite em plataformas de amostragem sólida (Analytik Jena AG), utilizando um par de pinças pré-ajustado, que é parte do acessório SSA 5 para introdução manual de sólidos. As amostras sólidas foram pesadas em uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha). Soluções aquosas de calibração e soluções de modificador foram pipetadas manualmente na plataforma SS. A massa de amostra introduzida foi utilizada para calcular a absorvância integrada normalizada (absorvância integrada calculada para 1 mg de amostra) para cada medida.

Argônio com pureza de 99,996 % (White Martins, São Paulo) foi utilizado como gás de purga e proteção. O programa de temperaturas adotado para recobrimento das plataformas SS com Ru como modificador permanente para a determinação de Pb nas amostras biológicas é mostrado na Tabela 1. Uma massa total de 400 µg do modificador foi depositada sobre a plataforma através de oito injeções de 50 µL cada contendo a solução do modificador (1000 mg L⁻¹), executando o programa de temperaturas constante da Tabela 1 após cada injeção. O programa de temperatura otimizado do forno de grafite utilizado em HR-CS AAS é mostrado na Tabela 2 para soluções aquosas e para análise direta de sólidos.

Tabela 1. Programa de temperaturas para a deposição de Ru na plataforma de grafite, visando à determinação de Pb.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s ⁻¹	Permanência, s	Vazão Ar, L min ⁻¹
1	130	30	20	2,0
2	400	30	20	2,0
3	1000	100	10	0
4	2000	100	5	2,0

Tabela 2. Programa de temperaturas aplicado à determinação de elementos traço por SS-HR-CS GF AAS.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s ⁻¹	Permanência, s	Vazão Ar, L min ⁻¹
Secagem	90	30	10	2,0
Pirólise	800 (Pb); 900 (Ag); 1000 (Co, Cr, Fe, Ni)	100	25	2,0
Atomização	1700 (Pb); 1900 (Ag) ^a ; 2300 (Ag) ^b ; 2500 (Co, Cr, Fe, Ni)	2000	5	0
Limpeza	2200 ^c ; 2600 ^d	1000	5	2,0

^a Temperatura utilizada para soluções aquosas, solos e sedimentos; ^b Temperatura utilizada para rochas; ^c Temperatura utilizada para determinação de Pb; ^d Temperatura utilizada para determinação de Ag, Co, Cr, Fe e Ni

3.2. Amostras, reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados possuíam no mínimo grau analítico de pureza. Ácido nítrico 65 % (Carlo Erba, Milão, Itália) foi bi-distilado abaixo da

temperatura de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Água deionizada com resistividade de 18 M Ω cm foi produzida em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Cd, Pb ou Ni foram preparadas pela dissolução apropriada de CdO, Pb(NO₃)₂ ou Ni metálico, respectivamente (SPEX, Eddison, NJ, EUA). Soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Ag, Co (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA), Fe, Pd, Cr (Merck, Darmstadt, Alemanha) Ru e Ir (Fluka, Buchs, Suíça) foram utilizadas sem tratamento prévio. As soluções de calibração foram preparadas por diluição em HNO₃ 0,5 % v/v.

Os seguintes materiais biológicos de referência foram utilizados: DOLT-2 “fígado de peixe” e TORT-2 “hepatopâncreas de lagosta” do National Research Council Canada (NRC - Ottawa, ON, Canadá); IAEA A-13 “sangue animal liofilizado” da International Atomic Energy Agency (IAEA - Viena, Áustria); GBW 09101 “cabelo humano” do Shanghai Institute of Nuclear Research (SINR - Shanghai, China); NIST 8414 “músculo bovino” e NIST 1566a “tecido de ostra”, do National Institute of Standards and Technology (NIST - Gaithersburg, MD, EUA); e BCR 278R “tecido de mexilhão” e BCR 186 “rim suíno”, provenientes do Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM - Bruxelas, Bélgica). Os seguintes materiais geológicos de referência foram utilizados: TILL-1 e TILL-2 “solo geoquímico”, WMS-1 “sulfeto abundante”, WMG-1, TDB-1 “rocha diabásica” e WPR-1 “peridotita alterada” (CANMET - Ottawa, ON, Canadá); NIST-2702 “sedimento marinho” (NIST), PACS-2 e MESS-3 “sedimento marinho” (NRC); e JG-2 “granito” e JB-1a “basalto”, do Geological Survey of Japan (Tsukuba, Ibaraki, Japão). As seguintes amostras de referência de alimentos foram utilizadas: NIST 8415 “ovo em pó”, NIST 8433 “farinha de milho”, NIST 1568a “farinha de arroz” e NIST 1572 “folhas de cítricos”, todas da NIST.

Os nanotubos de carbono de parede simples foram sintetizados no NRC, através de um reator com plasma, conforme procedimento descrito por Kim *et al* [84]. Nanotubos de paredes múltiplas foram sintetizados pela Comisión Nacional de Energia Atómica (Buenos Aires, Argentina).

3.3. Procedimento Experimental

As amostras utilizadas foram moídas em moinho de bolas por 25 min a uma frequência de 30 Hz e passadas por peneiras de poliéster para diâmetro de partícula $\leq 77 \mu\text{m}$, à exceção das amostras de SWCNT e MWCNT, que foram analisadas sem o processo de peneiragem. Alíquotas contendo entre 0,05 e 2 mg, ajustadas de acordo com o tipo de amostra e concentração do analito, foram pesadas diretamente sobre a plataforma SS e inseridas no tubo de grafite com auxílio do acessório SSA 5, conforme é mostrado na Figura 1a. Após a inserção das amostras no tubo de grafite, o programa de temperaturas mostrado na Tabela 2 foi executado para as medidas em HR-CS AAS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Determinação de Pb em amostras biológicas

A determinação de Pb em AAS convencional é usualmente conduzida em 283,3 nm, uma linha secundária cuja sensibilidade é cerca de 60% inferior à da linha principal em 271,0 nm. Isto é explicado pela baixa intensidade de emissão da linha 217,0 nm com HCL, o que resulta em uma menor razão S/N. A região espectral em 217,0 nm é também mais suscetível a interferências espectrais, particularmente causadas por espectros de excitação eletrônica de moléculas com estrutura rotacional fina e pela absorção de radiação por Al e Fe, em linhas secundárias. Obviamente, estes problemas podem ser contornados em HR-CS AAS, uma vez que a intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe não compromete a razão S/N, e o controle de interferências é consideravelmente facilitado pela visualização de todo o ambiente espectral nas adjacências da linha analítica e pela elevada capacidade de correção de fundo inerente à técnica. Assim, a determinação de Pb em amostras biológicas foi conduzida utilizando a linha principal em 217,001 nm, com análise direta das amostras sólidas.

4.1.1. Avaliação da temperatura de pirólise

O desenvolvimento do método teve início com a otimização da temperatura de pirólise, que constitui um parâmetro crítico para análise por SS, uma vez que a eliminação insuficiente da matriz durante a etapa de pirólise propicia o aparecimento de fundo causado por espalhamento de radiação por partículas. Curvas de pirólise foram estabelecidas utilizando a amostra de fígado de peixe DOLT-2, sem modificador e com uso de Ru termicamente depositado sobre a plataforma (400 µg), e os resultados são mostrados na Figura 6. Pela análise da Figura 6, é possível observar que o uso de Ru como modificador permanente permitiu a estabilização térmica de Pb até uma temperatura de pirólise de 1000 °C, o que representa um ganho de 200 °C se comparado à

situação sem uso de modificador químico, quando a temperatura máxima de pirólise foi de 800 °C. Neste sentido, a temperatura de pirólise de 900 °C foi selecionada, sendo suficiente para eliminar a maior parte da matriz orgânica antes da etapa de atomização.

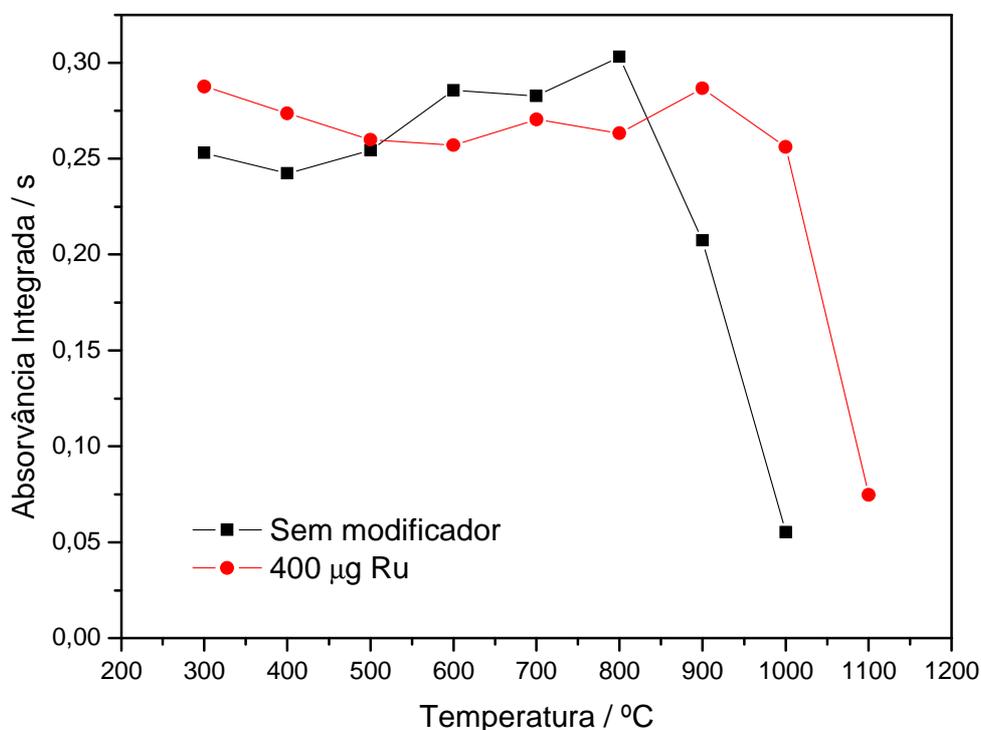


Figura 6. Curvas de pirólise para Pb na amostras DOLT-2 (fígado de peixe) sem modificador e com 400 µg de Ru como modificador permanente, obtidas com SS-HR-CS GF AAS

A temperatura de pirólise para Pb em solução aquosa foi investigada sob as mesmas condições utilizadas para a amostra sólida. Neste caso, a eficiência do modificador foi ainda maior, permitindo a utilização de uma temperatura máxima de pirólise de 1200 °C, sem perda de analito. A estabilidade adicional propiciada pelo uso de modificador para Pb em solução aquosa quando comparada à amostra DOLT-2 pode ser explicada pela interação mais efetiva entre o analito e a superfície modificada com Ru, quando o analito está em meio aquoso. Nas amostras sólidas, uma fração de Pb presente pode permanecer ligada a componentes da matriz, sendo eliminada em temperaturas mais elevadas de pirólise. De qualquer forma, o fato de Ru

fornecer maior estabilidade térmica para Pb nas amostras sólidas constitui uma evidência adicional da eficiência do uso de modificadores permanentes com SS, o que é provavelmente justificado pelo fato de o analito migrar da matriz sólida para a superfície modificada durante a etapa de pirólise. É interessante notar que, sem uso de modificador químico, a temperatura máxima de pirólise para Pb em solução aquosa situa-se entre 600 e 700 °C, enquanto pirólise de 800 °C pode ser utilizada para amostras biológicas, indicando que componentes da matriz são responsáveis pela estabilização térmica de Pb.

Um efeito interessante somente visualizável com alta clareza por HR-CS AAS consiste no fundo contínuo que precede o sinal analítico quando temperaturas de pirólise inferiores a 800 °C são utilizadas para as amostras sólidas. A Figura 7 mostra o espectro tridimensional para Pb na amostra de músculo bovino NIST 8414 após uma etapa de pirólise de 500 °C. O sinal de fundo que aparece nos primeiros 2 s da etapa de atomização pode ser claramente visualizado, e é devido ao espalhamento de radiação promovido pela vaporização de partículas remanescentes da etapa de pirólise. Como será discutido adiante, em HR-CS AAS é possível corrigir eventos contínuos de maneira que apenas o ruído de linha base decorrente da correção é visível na Fig. 7. O sinal atômico é ainda seguido por um pronunciado fundo estruturado, resultante do espectro de excitação eletrônica com estrutura rotacional fina da molécula de PO. Mesmo sob esta circunstância crítica, não há interferência no sinal analítico, uma vez que o fundo estruturado não se sobrepõe diretamente à linha analítica, permitindo a seleção de limites de integração capazes de excluir ambos os eventos indesejáveis. Entretanto, esta mesma situação certamente resultaria em um elevado sinal de fundo com LS AAS convencional, e em possível interferência espectral devida à correção de fundo ineficiente.

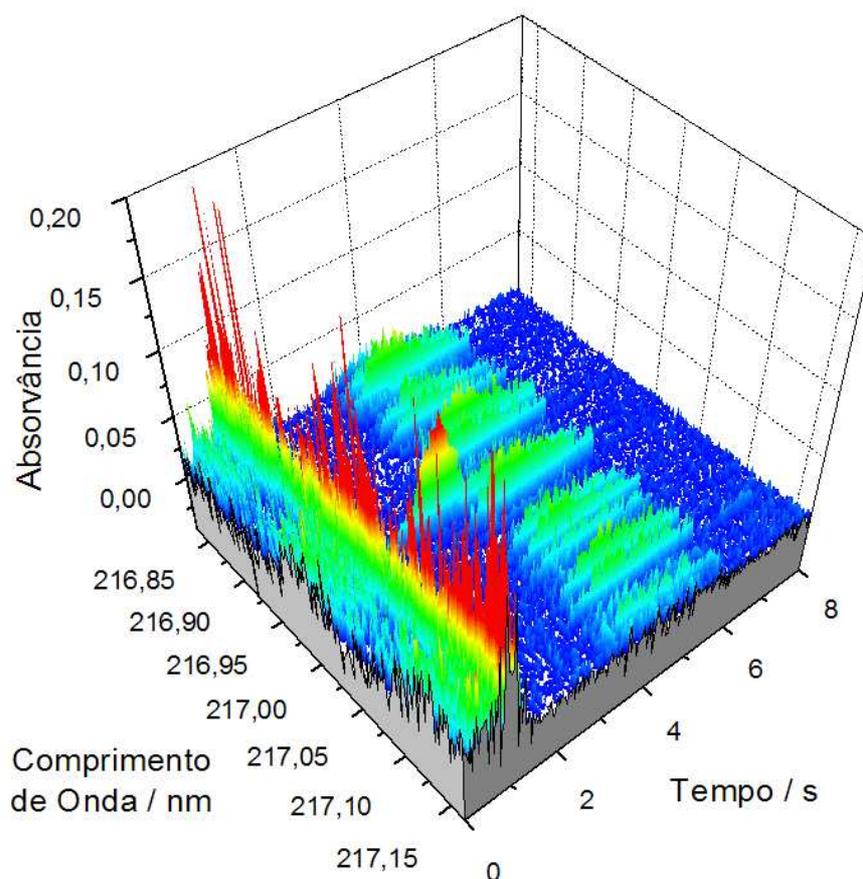


Figura 7. Espectro de absorção resolvido temporalmente para Pb em músculo bovino (NIST 8414) em $217,001 \pm 0,2$ nm utilizando temperatura de pirólise de 500 °C e atomização em 1700 °C, com Ru como modificador permanente. O registro de sinal inicia-se na etapa de “auto-zero”, ou seja, 1 s antes da etapa de atomização.

4.1.2. Estudo da temperatura de atomização

A temperatura de atomização para Pb foi otimizada utilizando também a amostra DOLT-2. Temperaturas de atomização inferiores a 1500 °C resultam em um sinal transiente largo, reduzindo a precisão e requerendo uma etapa de atomização mais longa. A temperatura de atomização também influencia significativamente a magnitude do fundo estruturado, que se amplifica com o aumento da temperatura. O aumento na temperatura de atomização também promove o aparecimento mais rápido do fundo estruturado. Entretanto, a banda molecular mais próxima aparece como um sinal transiente largo apenas no

pixel 253 (217,006 nm), como mostrado na Figura 8, o que implica em não haver sobreposição direta com o centro da linha analítica em 217,001 nm. Desta forma, a avaliação do sinal analítico utilizando apenas três pixels (pixel central ± 1 , o que equivale a $217,001 \pm 0,002$ nm) é suficiente para evitar qualquer sobreposição espectral entre a linha atômica e a banda PO mais próxima. Este tipo de fundo estruturado, entretanto, teria provavelmente provocado a obtenção de resultados errôneos em LS AAS convencional com correção de fundo por lâmpada de deutério e mesmo por efeito Zeeman, uma vez que o primeiro é incapaz de lidar com absorção de fundo descontínua e o último é ineficiente uma vez que a molécula de PO é afetada pelo campo magnético, o que significa que há diferença no sinal de fundo com e sem campo magnético, resultando em correção errônea [52].

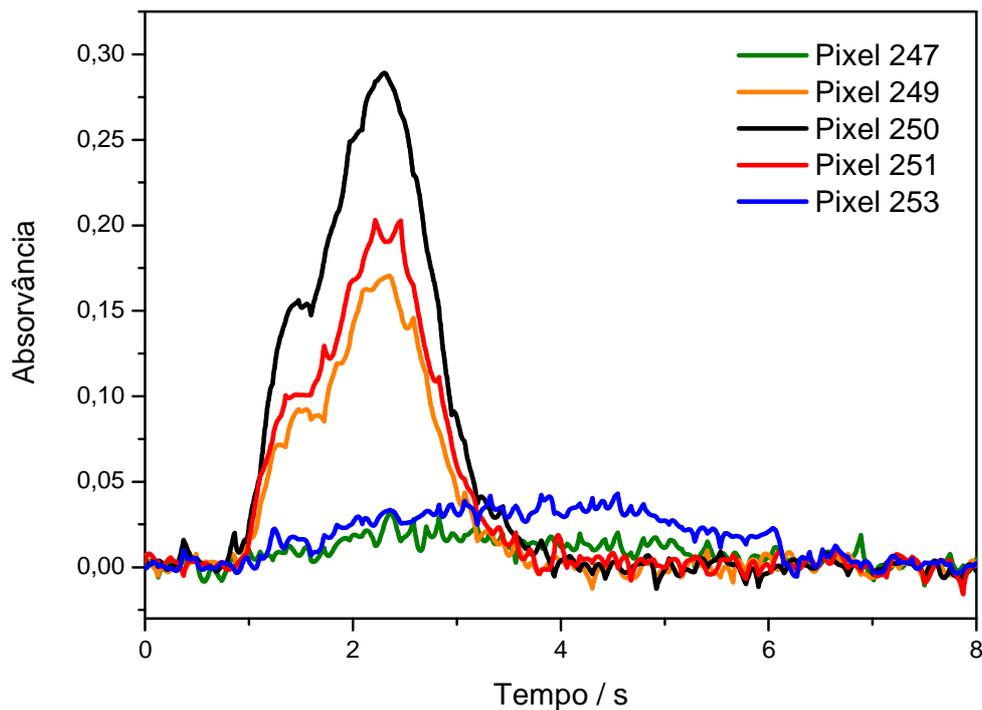


Figura 8. Sobreposição de sinais transientes para pixels selecionados na vizinhança do pixel 250 (linha analítica em 217,001 nm) para a amostra NIST 8414, utilizando 900 C de pirólise e atomização em 1700 °C, com Ru como modificador permanente. A atomização inicia-se em 1 s.

4.1.3. Correção para eventos contínuos

O efeito deste sistema específico de correção é mostrado na Figura 9. Na Fig. 9a, uma temperatura de pirólise de 600 °C foi utilizada, resultando em um fundo contínuo de absorvância superior a 1,5, como visualizado no sinal em vermelho. Isto significa que apenas cerca de 3% da radiação emitida pela lâmpada de arco curto de Xe atingiu o detector. Neste caso, a maior parte do fundo contínuo aparece no primeiro segundo da etapa de leitura (*i.e.*, durante o “auto-zero”), o que se deve ao fato da interrupção da vazão interna de Ar antes da atomização, resultando em aumento na concentração de partículas vaporizadas remanescentes da etapa de pirólise no atomizador. Como consequência, este fenômeno é seguido por um amplo espalhamento da radiação, resultando no fundo contínuo visto pela linha vermelha na Fig. 9a. A situação é obviamente mais severa quando temperaturas ainda menores de pirólise são utilizadas, resultando em sinais de fundo significativamente maiores. Mesmo sob estas condições, o sistema é capaz de eliminar eficientemente grande parte do sinal de fundo, conforme mostrado pelo sinal em preto na Fig. 9a. Como não há sobreposição entre o sinal analítico e o ruído de linha base resultante do processo de correção, a capacidade de processamento pós-leitura do HR-CS AAS permite selecionar um intervalo de integração, representado pelas linhas pontilhadas na Fig. 9a, que permite a avaliação apenas do pulso proveniente do sinal atômico.

Outro evento contínuo bastante comum é gerado pelo ruído da lâmpada, que pode ser visto pelo sinal sem correção (em vermelho) na Fig. 9b. Neste caso, a temperatura ótima de pirólise (900 °C) foi utilizada, e nenhum sinal de fundo devido ao espalhamento de radiação pode ser visualizado, uma vez que a matriz foi eficientemente eliminada durante a etapa de pirólise. Entretanto, flutuações na intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe geram um ruído pronunciado, que não permite a distinção irrestrita do sinal analítico. Obviamente, este tipo de evento também afeta todos os pixels de maneira semelhante, e após a correção para eventos contínuos o sinal transiente pode ser claramente visualizado, como mostrado pela linha preta na Fig. 9b.

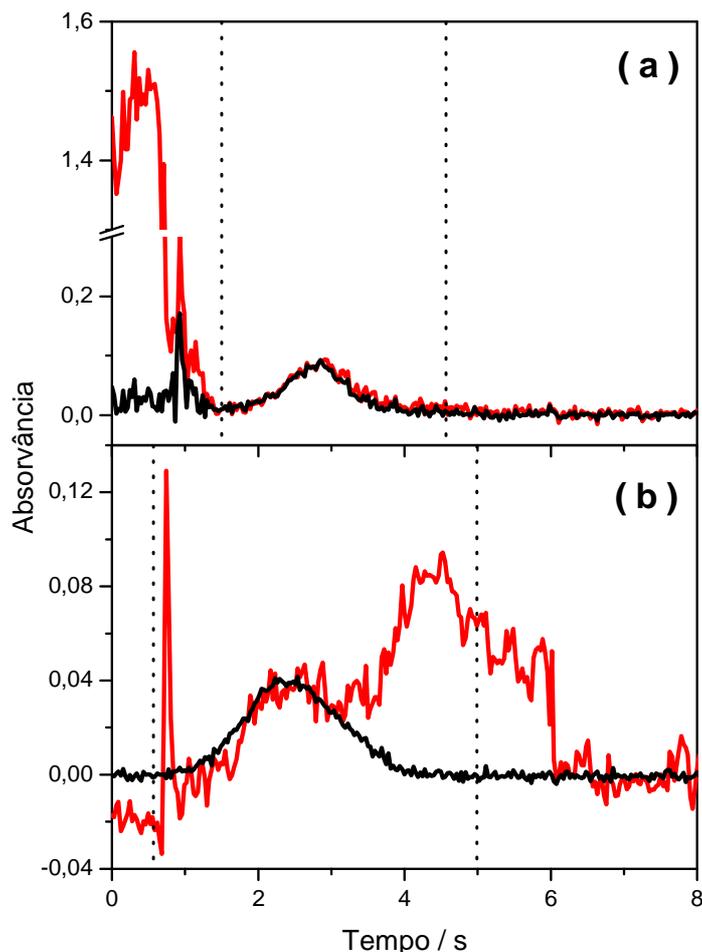


Figura 9. Absorvância em função do tempo para Pb no pixel central (217,001 nm) com (linhas pretas) e sem (linhas vermelhas) correção para eventos contínuos: (a) músculo bovino NIST 8414, utilizando temperatura de pirólise de 600 °C, e (b) fígado de peixe DOLT-2, utilizando temperatura de pirólise de 900 °C. Temperatura de atomização: 1700 °C; Ru como modificador permanente. As linhas pontilhadas representam os limites de integração do sinal.

4.1.4. Correção de fundo por mínimos quadrados

Apesar do fato de a utilização de três pixels (pixel central ± 1) permitir a avaliação do sinal sem sobreposição com as bandas provenientes de absorção molecular, como mostrado nas Figuras 7 e 8, é de interesse investigar a origem do fundo estruturado que sucede o sinal analítico. Em HR-CS AAS, o fundo estruturado pode ser removido utilizando um algoritmo de mínimos quadrados, após geração e armazenamento de um espectro de referência da molécula

interferente, conforme já discutido. Embora a rigor não seja primordialmente necessário identificar a molécula, este tipo de estudo pode tornar-se útil para investigações posteriores dos sistemas moleculares. Para demonstrar o potencial da correção de fundo por mínimos quadrados e como uma alternativa para confirmar a identidade da molécula responsável pelo fundo estruturado, um espectro foi armazenado para a amostra de rim suíno BCR 186 com uma temperatura de atomização de 2000 °C (Fig. 10a). Em seguida, 20 µL de uma solução aquosa contendo (NH₄)₂HPO₄ 1% m/v foram introduzidos no forno de grafite, resultando no espectro mostrado na Fig. 10b, que corresponde ao espectro de excitação eletrônica com estrutura rotacional fina da molécula de PO [52]. Para assegurar que PO era, de fato, responsável pelo fundo estruturado na região espectral em torno da linha analítica em 217,001 nm, o espectro de referência de PO (Fig. 10b) foi “subtraído” do espectro da amostra (Fig. 10a), utilizando um algoritmo de mínimos quadrados incorporado ao *software* do instrumento. O resultado é mostrado na Fig. 10c, na qual o fundo estruturado foi removido e apenas o sinal atômico de Pb em 217,001 nm, um sinal proveniente de uma linha secundária de Al em 216,883 nm e um sinal proveniente de uma linha secundária de Fe em 217,130 nm são visíveis, embora a absorção nas linhas secundárias ocorra apenas na etapa de limpeza, quando a temperatura é de 2200 °C. A correção bem sucedida por mínimos quadrados demonstra que a molécula de PO é, de fato, responsável pelo fundo estruturado.

4.1.5. Resultados analíticos e parâmetros analíticos de mérito

Um total de sete amostras de referência certificadas de origens diversas foi analisado, incluindo uma amostra de sangue e uma de cabelo, demonstrando a ampla aplicabilidade do método. Para comparação e com o intuito de demonstrar que padrões aquosos podem ser empregados, a calibração foi conduzida utilizando, além de padrões aquosos, a amostra sólida de referência DOLT-2. Os resultados, mostrados na Tabela 3, demonstram que não há diferença significativa entre os resultados obtidos com as duas técnicas de calibração, de acordo com o teste “t” para comparação de médias, exceto

para a amostra NIST 1566a, cujo valor de “t” situa-se ligeiramente acima do valor tabelado (valor de “t” tabelado: 4,30).

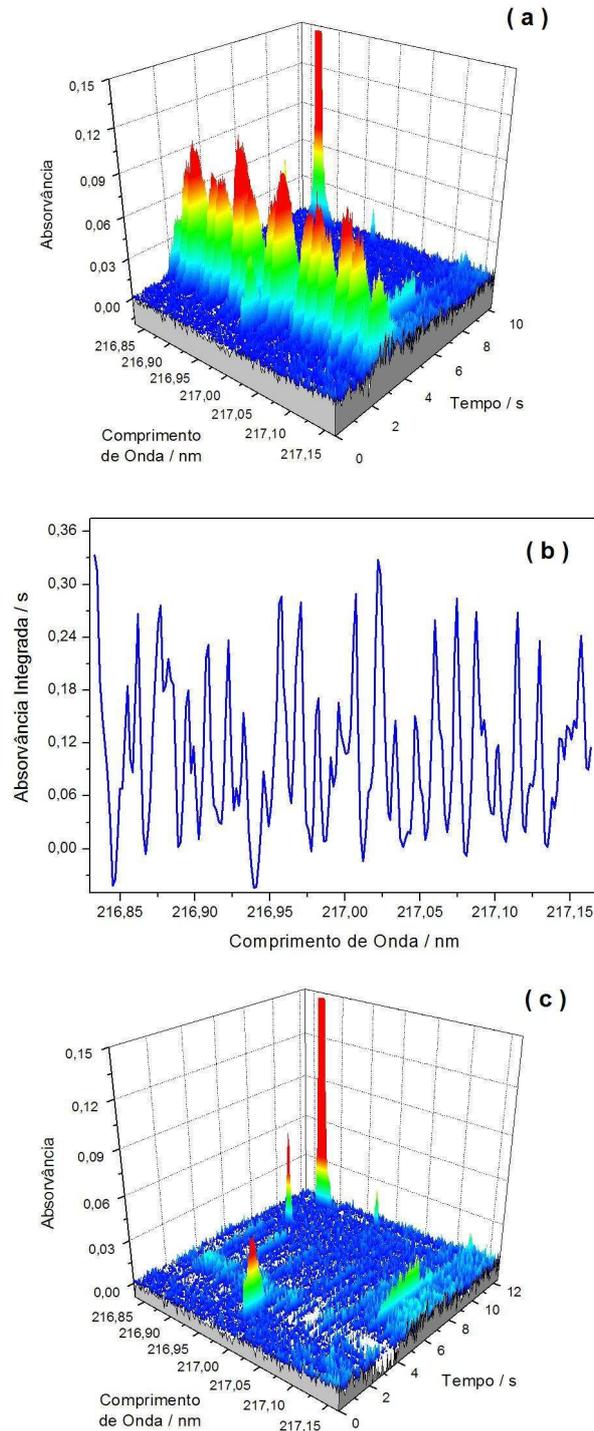


Figura 10. Correção por mínimos quadrados para determinação de Pb em amostra de rim suíno (BCR 186) utilizando SS-HR-CS GF AAS: (a) espectro tridimensional para a amostra, obtido após correção para eventos contínuos; (b) espectro de referência para PO gerado a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; (c) espectro obtido após subtração utilizando correção por mínimos quadrados

A curva de calibração utilizando padrões aquosos resultou em uma sensibilidade de $7,8 \times 10^{-4}$ s pg^{-1} , com um coeficiente de correlação linear de 0,9998. A massa característica foi determinada como 5,6 pg, sendo coerente com o valor relatado na literatura para HR-CS AAS com forno de grafite aquecido transversalmente [41], mas consideravelmente menor que o valor relatado para instrumentos convencionais na linha usualmente utilizada em 283,3 nm, que situa-se entre 10 e 15 pg [1]. Uma massa característica semelhante foi determinada para as amostras sólidas, o que assegura o uso de padrões aquosos para calibração. Um limite de detecção de $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ foi obtido, calculado de acordo com a “resposta de massa zero” (três vezes o desvio padrão de dez leituras consecutivas de uma plataforma SS vazia, dividida pela inclinação da curva de calibração) [5]. Isto demonstra a elevada sensibilidade do método, que pode ser atribuída majoritariamente à ausência de diluição característica da SS e à alta intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe, resultando em alta precisão.

Tabela 3. Resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtidos para a determinação de Pb em amostras biológicas por SS-HR-CS GF AAS, usando Ru como modificador químico permanente (n = 3; n.d. = não determinado)

Amostra	Valor certificado	Encontrado ^a	Encontrado ^b	Valor de t
NIST 8414	$0,38 \pm 0,24$	$0,33 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,02$	3,06
BCR 186	$0,306 \pm 0,011$	$0,346 \pm 0,014$	$0,312 \pm 0,030$	1,77
TORT-2	$0,35 \pm 0,13$	$0,43 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,04$	1,38
DOLT-2	$0,22 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,02$	n.d. ^c	-
GBW 09101	$7,2 \pm 0,7$	$6,8 \pm 0,7$	$7,4 \pm 0,1$	1,47
NIST 1566a	$0,371 \pm 0,014$	$0,352 \pm 0,007$	$0,389 \pm 0,013$	4,35
IAEA A-13	0,18 (0,14 – 0,30)	$0,15 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	2,45

^a Calibração com padrões aquosos em HNO_3 0,5% v/v

^b Calibração com amostra de referência certificada de fígado de peixe (DOLT-2)

^c Amostra utilizada para calibração

4.2. Determinação de Ag em amostras geológicas

A prata é um elemento de baixa abundância na crosta terrestre, e é parte dos chamados “metais nobres”. Há um grande interesse econômico associado à exploração de Ag, e seu uso atual em uma grande variedade de materiais para aplicações distintas é o principal responsável por sua disseminação no meio ambiente. Os possíveis efeitos tóxicos para humanos associados à presença de Ag ainda são controversos e não são plenamente compreendidos, embora seja conhecido seu efeito tóxico sobre outros organismos vivos, particularmente espécies aquáticas de plantas e animais. Neste sentido, a determinação de Ag em níveis traço é um procedimento relevante, tanto do ponto de vista econômico quanto toxicológico.

A determinação de Ag em materiais geológicos constitui uma tarefa complexa, uma vez que procedimentos de dissolução longos e complicados são frequentemente necessários. Em função da dificuldade de dissolução associada aos materiais geológicos, o uso de reagentes altamente corrosivos e tóxicos está usualmente associado aos procedimentos analíticos, o que propicia um aumento no risco de perdas e incumbe em diluição das amostras. A SS surge, então, como uma alternativa atrativa para a análise de materiais geológicos, em função de suas características que dispensam procedimentos complexos de pré-tratamento e trazem diversas vantagens à determinação analítica.

4.2.1. Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização

Curvas de pirólise para Ag foram estabelecidas utilizando amostras sólidas e solução aquosa em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados são mostrados na Fig. 11. É possível observar que uma temperatura de pirólise de até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ pôde ser empregada para Ag em solução aquosa, enquanto para o sedimento MESS-3 e para o solo TILL-1 a temperatura máxima utilizável foi de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, sem uso de modificadores químicos. Esta é uma evidência de que a matriz, através de um ou mais de seus componentes, atua de modo a estabilizar termicamente Ag. Uma estabilização térmica ainda mais pronunciada foi

observada para Ag em rochas e minérios, que se caracterizam por possuir quantidades significativas de fósforo e, principalmente, enxofre. Estes elementos podem contribuir para a estabilização térmica adicional que é atingida para Ag em temperaturas de pirólise superiores através da formação de compostos estáveis durante a etapa de pirólise. Uma segunda possibilidade é associada ao caráter refratário das formas químicas em que a Ag é naturalmente encontrada nestas amostras, particularmente na forma de argentita (Ag_2S), que possui um ponto de fusão de $845\text{ }^\circ\text{C}$ e é uma das formações mineralógicas mais comuns para Ag. Como compromisso, a temperatura de pirólise adotada para Ag em soluções aquosas e para amostras de solos e sedimentos foi mantida em $800\text{ }^\circ\text{C}$, ao passo que rochas e minérios foram analisados com pirólise em $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

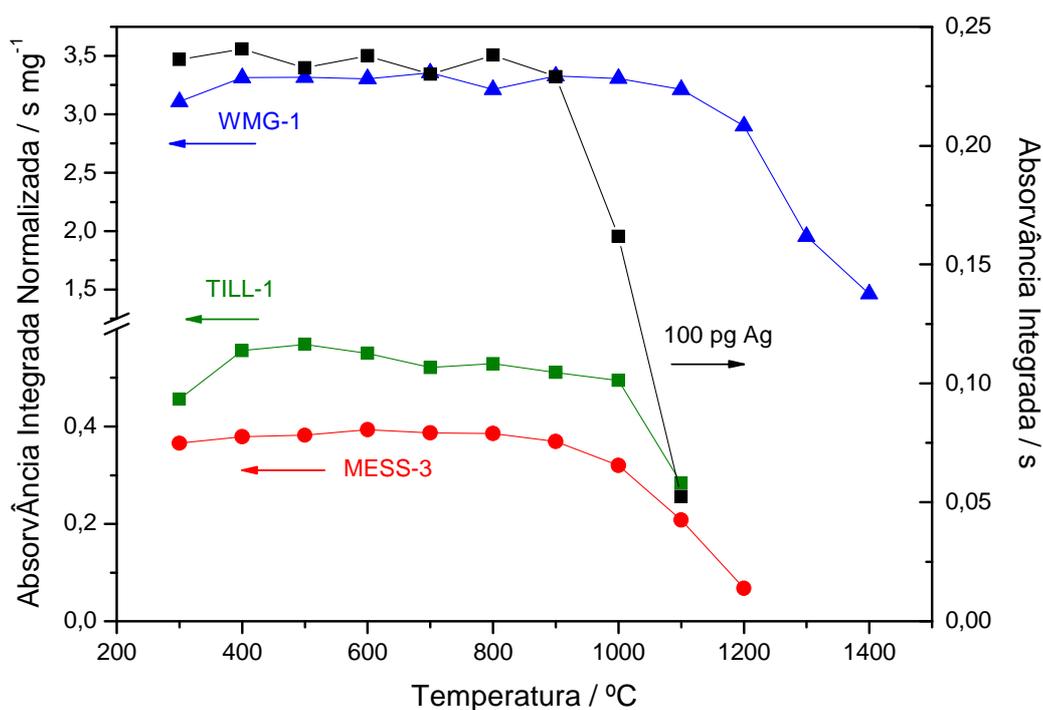


Figura 11. Curvas de temperatura de pirólise obtidas por SS-HR CS AAS para Ag em solução aquosa (100 pg) e em amostras de sedimento (MESS-3), solo (TILL-1) e rocha (WMG-1). Temperaturas de atomização: $1900\text{ }^\circ\text{C}$ (TILL-1, MESS-3 e solução aquosa); $2300\text{ }^\circ\text{C}$ (WMG-1).

A temperatura de atomização foi avaliada de maneira semelhante à descrita para a etapa de pirólise. Um efeito interessante observado durante a otimização da temperatura de pirólise consistiu nos perfis de sinais transientes significativamente distintos obtidos para Ag na solução aquosa, em amostras de sedimento e em rochas, sob as mesmas condições. A Fig. 12 mostra a sobreposição de sinais transientes obtidos para Ag em diversas amostras, com temperatura de atomização de 1900 °C. Como pode ser observado, o perfil do sinal em solução aquosa é consideravelmente semelhante ao perfil obtido para a amostra de sedimento, com um pulso de absorção de aproximadamente 3 s. Os sinais transientes para Ag no minério de enxofre WMS-1 e na rocha WMG-1, entretanto, são demasiadamente largos, estendendo-se por cerca de 5 s. Este efeito demonstra que a Ag é liberada para a fase vapor de maneira lenta, uma vez que interage ou está mais fortemente ligada com a matriz da amostra, o que sugere que a decomposição de Ag_2S ocorre de maneira gradual. Neste caso, é possível assumir que o enxofre é o principal responsável por esta alteração na cinética de liberação. A amostra WMS-1 é um minério de enxofre, e o sinal transiente para Ag nesta amostra é, de fato, ainda mais extenso que o observado para a rocha WMG-1, prolongando-se por mais de 8 s, tempo programado para a etapa de atomização, e estendendo-se até a etapa de limpeza, o que justifica a súbita interrupção do sinal transiente, uma vez que o fluxo de Ar é retomado. Um comportamento similar foi observado para as demais amostras de rocha. Sob tais circunstâncias, a temperatura de atomização foi selecionada de acordo com o material a ser analisado, uma vez que o uso de absorvância integrada mostrou-se insuficiente para reduzir a diferença em sensibilidade entre as amostras de maneira significativa. A temperatura de atomização ótima para soluções aquosas e para amostras de solos e sedimentos foi determinada como 1900 °C, ao passo que rochas e minérios requereram temperatura de atomização de 2300 °C. Como será discutido adiante, este fato exerceu importante efeito no procedimento de calibração, uma vez que a partir de 2100 °C as perdas por difusão são responsáveis por decréscimo significativo do sinal para Ag em soluções aquosas.

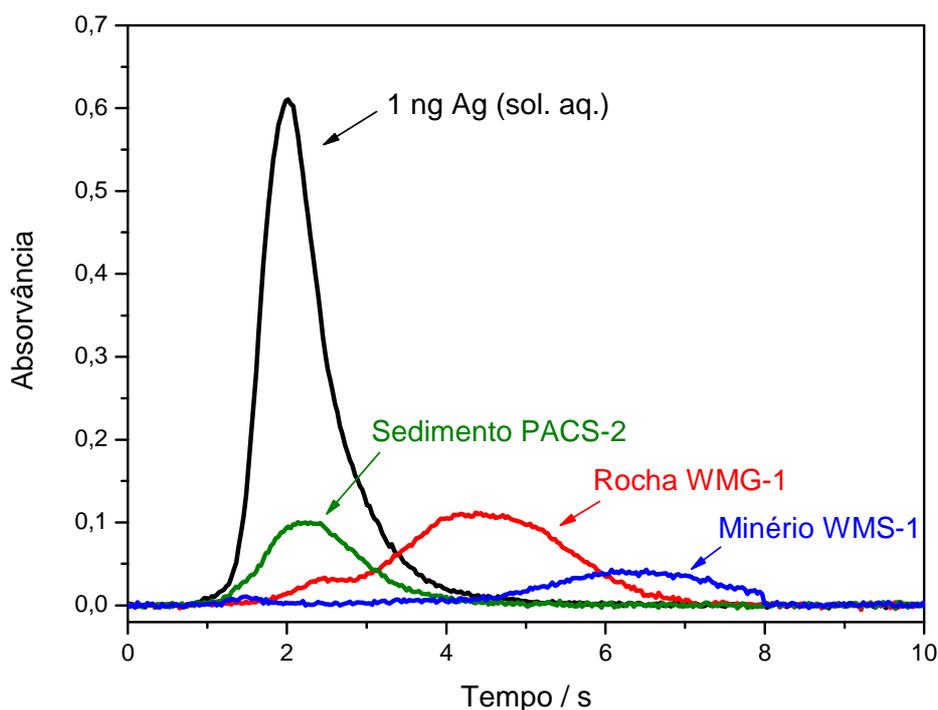


Figura 12. Sobreposição de sinais transientes no pixel central (328,068 nm) para Ag em solução aquosa e em amostras de sedimento e rochas, com temperatura de atomização de 1900 °C.

4.2.2. Correção para eventos contínuos

A correção para efeitos contínuos seguiu os mesmos preceitos mencionados na seção 4.1.1.3. O efeito deste modo específico de correção é mostrado na Fig. 13. Na Fig. 13a, o sinal não-corrigido (linha vermelha) para Ag na amostra de solo TILL-1 não permite identificação adequada do sinal analítico, devido ao pronunciado ruído observado na linha base. Após correção, o sinal transiente (em preto) pode ser claramente visualizado, permitindo avaliação analítica. De maneira similar, a Fig. 13b mostra o efeito da correção para eventos contínuos para Ag no minério WMS-1. Neste caso, o ruído pronunciado da linha base pode da mesma forma ser visualizado sem correção (linha vermelha), mas uma linha base estável é obtida após a correção para eventos contínuos. Ambos sinais foram obtidos empregando uma etapa de pirólise de 300 °C, o que demonstra que o sinal de fundo usualmente

visualizado em SS-HR CS AAS devido ao espalhamento de radiação por partículas resultantes de uma etapa de pirólise em baixa temperatura é, neste caso, essencialmente inexistente. Este efeito pode ser ao menos em parte explicado pelo caráter refratário dos materiais geológicos, que consistem basicamente de espécies inorgânicas como óxidos, que não são comumente vaporizadas mesmo em temperaturas em torno de 2000 °C. A ausência de fundo é também parcialmente atribuída ao fato de o espalhamento de radiação ser inversamente proporcional ao comprimento de onda elevado à quarta potência, de acordo com a lei de Rayleigh [1]. Desta forma, uma contribuição significativa do espalhamento de radiação por partículas não deve ser esperado em nenhuma das linhas de Ag, localizadas acima de 320 nm.

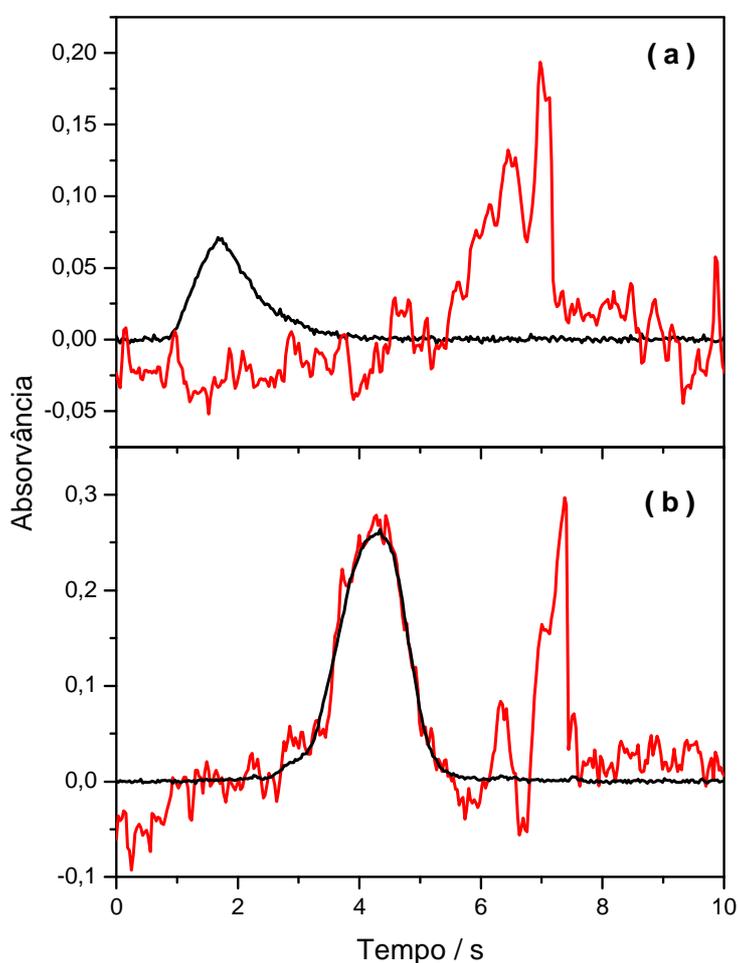


Figura 13. Absorvância em função do tempo para Ag no pixel central (328,068 nm) com (linhas pretas) e sem (linhas vermelhas) correção para eventos contínuos: (a) amostra de solo TILL-1 e (b) amostra de minério WMS-1, utilizando temperatura de pirólise de 300 °C e atomização em 1900 °C (TILL-1) ou 2300 °C (WMS-1).

4.2.3. Correção de fundo por mínimos quadrados

O uso de temperaturas de atomização superiores a 2000 °C favorece o surgimento de fundo estruturado na região vizinha à linha analítica, típico do espectro de excitação eletrônica de moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina. Para avaliar uma possível sobreposição espectral e como uma tentativa de identificar a molécula originária do espectro, uma investigação foi conduzida utilizando LSBC. Os experimentos foram realizados em temperatura de atomização de 2300 °C, uma vez que a magnitude do espectro molecular aumentava com o aumento da temperatura. As regiões espectrais no entorno de duas linhas analíticas, a linha principal em 328,068 nm e uma linha secundária em 338,289 nm, foram investigadas. O espectro molecular possui maior magnitude na região espectral da linha secundária. A geração do espectro de referência para posterior subtração por LSBC requereu uma série de experimentos, mas a primeira hipótese considerou a geração de uma molécula contendo enxofre, como SH, devido à alta concentração deste elemento nas amostras. Inicialmente, 20 µL de uma solução contendo 3% m/v $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foram depositados sobre a plataforma SS; entretanto, não foi observado nenhum espectro molecular sob estas circunstâncias. Como uma tentativa de induzir a geração da espécie diatômica contendo enxofre, uma substância com superfície ativa foi inserida juntamente com a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, de modo a catalisar a reação. A inserção direta de aproximadamente 0,6 mg de Al_2O_3 sob a forma de suspensão em água deionizada resultou no espectro molecular desejado, indicando que uma superfície catalítica seria, de fato, necessária para gerar SH em concentração detectável. Obviamente, as amostras de rochas e minérios possuem concentrações naturalmente elevadas de óxidos como SiO_2 e Al_2O_3 , de modo que a matriz atua como catalisadora da reação. Finalmente, o procedimento de LSBC pôde ser realizado em ambas regiões espectrais. A Fig. 14 mostra o espectro temporalmente resolvido para o procedimento de LSBC conduzido com o minério WMS-1 em $328,068 \pm 0,27$ nm. Na Fig. 14a, que corresponde ao espectro da amostra antes da correção, o sinal transiente de Ag encontra-se no centro do espectro, com bandas moleculares precedendo e sucedendo o sinal atômico. O espectro de referência é mostrado na Fig. 14b.

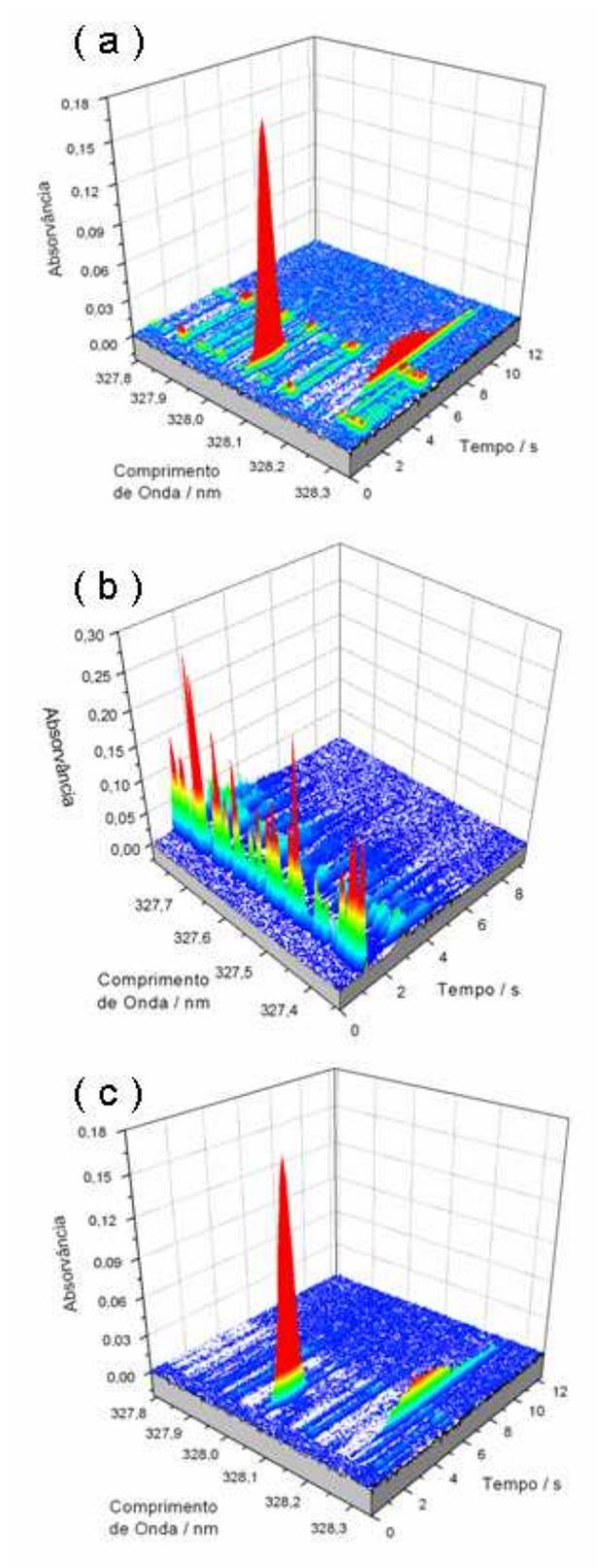


Figura 14. Correção por mínimos quadrados para determinação de Ag utilizando SS-HR-CS GF AAS, com atomização em 2300 °C: (a) espectro tridimensional para minério WMS-1, obtido após correção para eventos contínuos; (b) espectro de referência para SH; (c) espectro obtido após correção por mínimos quadrados

Na Fig. 14b, o mesmo sistema de bandas pode ser visualizado, com os pulsos estendendo-se por dois períodos distintos durante a etapa de atomização. Embora a magnitude dos sinais no espectro de referência seja visivelmente superior à visualizada na Fig. 14a, o sistema é capaz de calcular automaticamente um fator de normalização de intensidade, que é então aplicado a todos os pixels de maneira simultânea. Após a LSBC, o espectro para a amostra WMS-1 na Fig. 14c demonstra que o fundo estruturado pôde ser removido com sucesso, o que atesta a identidade da molécula concomitante. Apenas uma linha secundária de Ni em 328,270 nm pode ser visualizada, juntamente com o sinal para Ag centrado em 328,068 nm. Um procedimento similar foi adotado para remover bandas moleculares na região espectral da linha secundária em $338,289 \pm 0,26$ nm, como pode ser observado na Fig. 15. A magnitude do espectro molecular é visivelmente maior, quando comparado ao espectro na Fig. 14a. Na Fig. 15a, o espectro sem correção para a amostra WMS-1 é mostrado, com uma série de bandas moleculares distribuídas principalmente na região anterior do espectro. A Fig. 15b contém o espectro da molécula de SH, gerado com adição de suspensão de Al_2O_3 . Após a LSBC, o espectro resultante, na Fig. 15c, pode ser observado virtualmente livre de bandas moleculares, demonstrando novamente que o sistema de bandas está associado à molécula de SH. Na Fig. 15c, duas linhas secundárias de Ni, em 338,088 nm e em 338,057 nm, podem ser igualmente visualizadas.

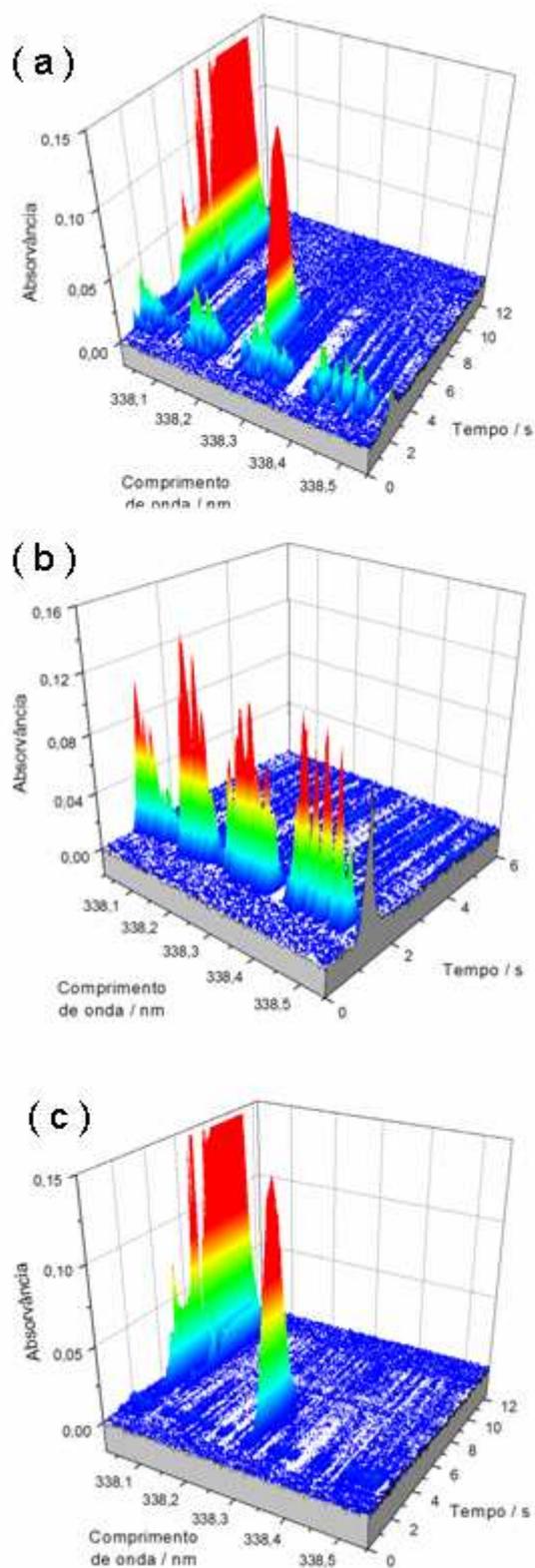


Figura 15. Correção por mínimos quadrados para determinação de Ag utilizando SS-HR-CS GF AAS, com atomização em 2300 °C: (a) espectro tridimensional para minério WMS-1, obtido após correção para eventos contínuos; (b) espectro de referência para SH; (c) espectro obtido após correção por mínimos quadrados

4.2.4. Resultados analíticos e parâmetros de mérito

Devido ao efeito cinético relacionado à liberação do analito para a fase vapor exercido pela matriz das amostras de rochas e minérios, a calibração foi conduzida de maneira distinta para estas amostras. Amostras de solo e sedimentos foram analisadas utilizando calibração com padrões aquosos, sob temperatura de atomização de 1900 °C. Os resultados, expressos na Tabela 4, demonstram a boa concordância obtida entre os valores determinados e os valores certificados ou informados, com um intervalo de confiança estatística de 95%.

Tabela 4. Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para determinação de Ag em amostras geológicas por SS-HR-CS AAS em 328,068 nm (t-Student aplicado para 95% de confiança), utilizando o sinal integrado em três pixels (central e dois adjacentes).

Amostra	Valor Informado	Valor Obtido
NIST 2702	$0,622 \pm 0,078$	$0,580 \pm 0,027^b$
PACS-2	$1,22 \pm 0,14^a$	$1,032 \pm 0,151^b$
MESS-3	$0,18 \pm 0,02^a$	$0,165 \pm 0,015^b$
TILL-1	0,2	$0,212 \pm 0,022^b$
TILL-2	0,2	$0,260 \pm 0,091^b$
TDB-1	0,5	$0,270 \pm 0,015^c$
WMS-1	$2,3 \pm 0,5$	$2,182 \pm 0,101^c$
WMG-1	$2,7 \pm 0,3$	$2,533 \pm 0,142^c$
JG-2	0,019	$0,019 \pm 0,009^c$
JB-1a	0,041	$0,040 \pm 0,004^c$

^a Valores certificados; ^b Calibração com padrões aquosos, temperatura de atomização 1900 °C;

^c Calibração com amostra WPR-1; temperatura de atomização 2300 °C

As amostras de rochas e minérios foram analisadas utilizando calibração com a amostra de peridotita WPR-1, cuja concentração informada de Ag é de $0,7 \mu\text{g g}^{-1}$. Para a calibração, massas crescentes da amostra WPR-1 foram pesadas e inseridas no forno de grafite, sendo então submetidas ao programa de temperaturas com estágio de atomização de 2300 °C. Com esta

aproximação, valores mais próximos ao valor de referência para todas as amostras de rochas e minérios foram obtidos em relação aos valores determinados com calibração com padrões aquosos, o que é justificável pela semelhança entre a matriz da amostra WPR-1 e a matriz das amostras de rochas e minérios. Embora este procedimento de calibração adicione um nível razoável de incerteza à equação de calibração, os resultados obtidos permitem estimar que a contribuição da incerteza é negligenciável. Apenas para uma das amostras, a rocha diabásica TDB-1, a concentração obtida situou-se abaixo do valor esperado. Embora não haja razão aparente para esta discrepância, estima-se que o valor informado tenha sido obtido a partir de um conjunto restrito de medidas, o que lhe confere grande incerteza. A regressão linear dos valores informados com os determinados forneceu uma equação de reta com coeficiente linear 0,937 e coeficiente de correlação linear 0,9963, demonstrando a boa correlação entre os valores.

As curvas de calibração com padrões aquosos e com a amostra WPR-1 forneceram inclinações de $0,00211 \text{ s pg}^{-1}$ e $0,00127 \text{ s pg}^{-1}$, respectivamente. A diferença observada, de cerca de 40%, evidencia que, mesmo sob temperatura de atomização $400 \text{ }^\circ\text{C}$ superior, a eficiência de atomização para Ag amostras de rocha e minério é inferior à de padrões aquosos, o que é devido à forte interação com a matriz inorgânica, particularmente com a fração de sulfeto. Este fato contrasta, em certa extensão, com os dados apresentados por Resano *et al.* [85], que afirmam ter efetuado a determinação de Ag por SS utilizando padrões aquosos para calibração. Neste trabalho, os autores utilizaram um fluxo de Ar durante a etapa de atomização com o intuito de reduzir a sensibilidade. Embora o mesmo artifício não tenha sido empregado com HR-CS AAS, parece improvável que tal efeito possa aproximar a sensibilidade em ambos os casos, apesar dos bons resultados relatados.

O limite de detecção (LOD) foi determinado como a razão entre dez leituras da plataforma-SS vazia e a inclinação da curva de calibração, sendo estimado em $0,002 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ para as amostras sólidas, utilizando ambas calibrações. A diferença de sensibilidade entre os modos de calibração não refletiu no LOD, uma vez que a precisão mostrou-se inferior com uso de temperatura de atomização de $1900 \text{ }^\circ\text{C}$. De qualquer forma, o LOD obtido demonstra o excelente poder de detecção do método, derivado

majoritariamente da ausência de diluição inerente à técnica de SS e da elevada razão sinal/ruído da lâmpada de arco curto de Xe.

4.3. Determinação simultânea de Cr e Fe em alimentos

Uma das desvantagens mais freqüentemente associadas à LS AAS é o fato de permitir a determinação de um elemento por vez. Embora alguns instrumentos para a determinação simultânea de até 6 elementos tenham sido disponibilizados comercialmente, os instrumentos atuais permitem apenas a determinação monoelementar ou seqüencial. Novas possibilidades surgiram com o advento da HR-CS AAS, uma vez que a alta resolução fornecida pelo monocromador, a fonte de radiação contínua e o detector CCD, que fornecem informação temporal e espectral, possibilitam a detecção simultânea de dois ou mais elementos, desde que suas linhas de absorção situem-se em um intervalo espectral adequado, usualmente de 0,4 – 0,6 nm. Estes casos são usualmente restritos a elementos que possuem um grande número de linhas de absorção, como Fe, Co e Ni, cujas linhas secundárias estão freqüentemente próximas a linhas principais de constituintes traço. Exemplos puderam ser visualizados na Fig. 10c, na qual linhas secundárias de Al e Fe são visualizadas na região da linha principal de Pb, e também nas Figs. 14c e 15c, que apresentam sinais provenientes da absorção de radiação por Fe e Ni, respectivamente, por de linhas secundárias.

Ferro é um dos elementos mais abundantes e possui mais de 600 linhas de absorção distribuídas na região do UV-visível. É um elemento essencial e, portanto, deve estar presente em concentrações apreciáveis em alimentos. O Cr no estado de oxidação +3 é também essencial, embora seja tóxico em concentrações excessivas. A determinação simultânea destes dois elementos por HR-CS AAS é possível, uma vez que há uma linha secundária de Fe (358,119 nm) próxima à linha principal de Cr em 357,869 nm, como mostra o espectro na Fig. 16. A linha de Fe em 358,119 nm possui uma sensibilidade cerca de 100 vezes inferior à da linha principal, o que permite a determinação de Fe em níveis de concentração relativamente elevados, sem necessidade de diluição ou de adoção de outros procedimentos, elevando de maneira significativa a freqüência analítica. Esta característica é particularmente

interessante para SS, uma vez que a diluição de amostras sólidas raramente constitui um procedimento trivial.

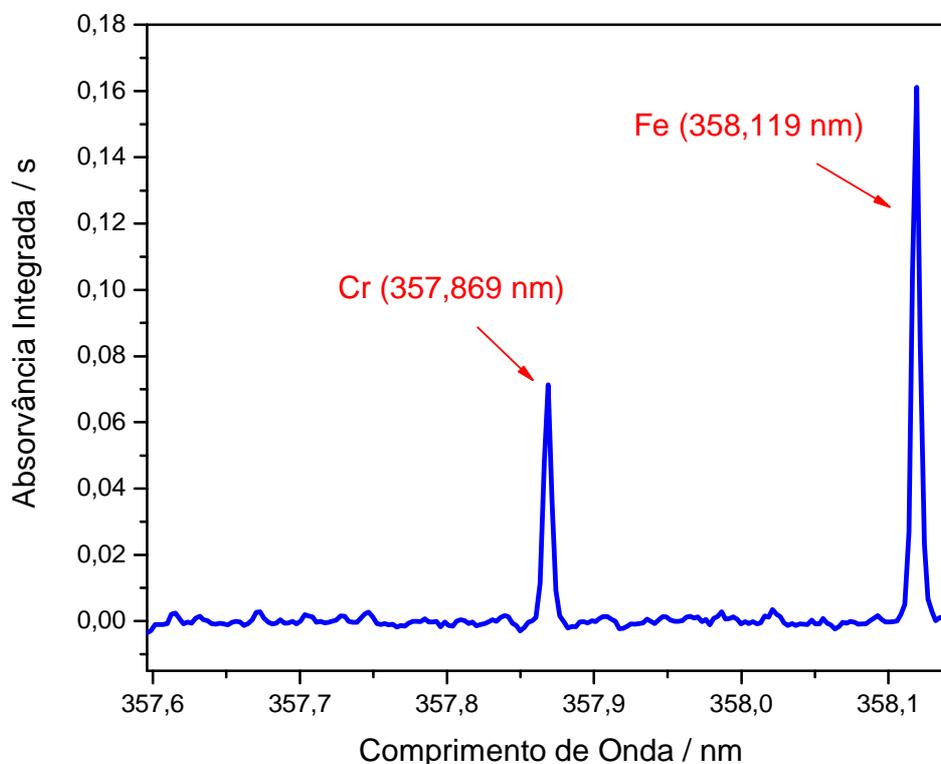


Figura 16. Espectro obtido por SS-HR-CS AAS para amostra de ovo em pó (NIST 8415) na região da linha principal de Cr em $357,869 \pm 0,2$ nm.

4.3.1. Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização

A temperatura de pirólise para ambos elementos foi avaliada de maneira simultânea, e a curva correspondente encontra-se na Fig. 17. Cromo e Fe são dois elementos de notória estabilidade térmica, de modo a não haver perda significativa de sinal até a temperatura de pirólise de 1600 °C. Um comportamento semelhante foi observado para os analitos em solução aquosa, de modo que a matriz da amostra aparentemente não exerce efeito sobre a estabilidade térmica. Com o intuito de prolongar o tempo de vida de tubos e plataformas de grafite, a temperatura de pirólise de 1300 °C, suficiente para os presentes objetivos, foi selecionada.

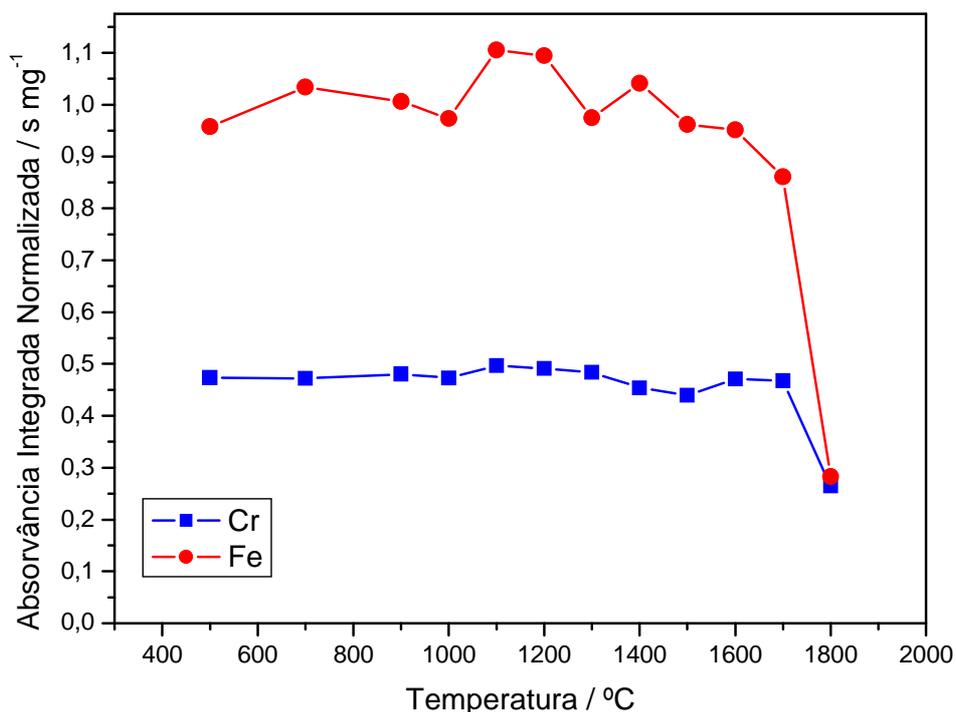


Figura 17. Curvas de temperatura de pirólise obtidas, simultaneamente, por HR-CS AAS para Cr e Fe em amostra de ovo em pó (NIST 8415).

Em todas as temperaturas de pirólise avaliadas, observou-se a presença de fundo contínuo precedendo o sinal atômico, decorrente do espalhamento de radiação por partículas vaporizadas durante a etapa de atomização. Este fenômeno, obviamente, mostrou-se mais pronunciado com uso de temperaturas de pirólise inferiores a 1000 °C, embora tenha sido detectado mesmo na temperatura selecionada a 1300 °C. A Fig. 18 mostra o referido fundo contínuo, observado sem a correção para eventos contínuos disponível em HR-CS AAS, conforme descrito previamente. Observa-se que mesmo sob condições severas, com valores de “absorvância” do fundo contínuo atingindo níveis superiores a 1,5 (linha vermelha, Figs. 18a e 18b), o emprego da correção automática possibilitou a redução eficiente do fundo, de modo a permitir a visualização integral e sem comprometimentos dos sinais atômicos.

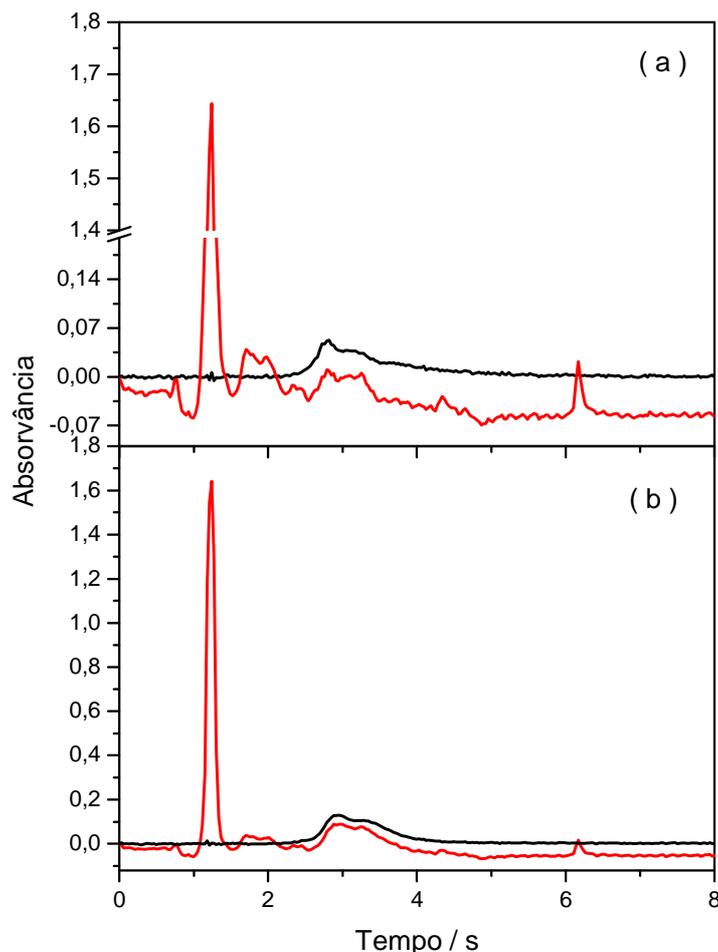


Figura 18. Absorvância em função do tempo para (a) Cr, em 357,869 nm e (b) Fe, em 358,119 nm, medidas no pixel central com (linhas pretas) e sem (linhas vermelhas) correção para eventos contínuos, com amostra NIST 8415. Temperatura de pirólise: 500 °C; atomização em 2500 °C.

A temperatura de atomização foi avaliada de maneira similar, variando-se a temperatura entre 2300 e 2700 °C. A temperatura de 2500 °C foi selecionada como ótima, fornecendo espectros como mostrados na Fig. 19a. Com aumento da temperatura de atomização a partir de 2600 °C, foi detectado pronunciado fundo estruturado, como mostrado na Fig. 19b, que estima-se ser proveniente do sistema γ da molécula de PO. Entretanto, mesmo sob estas condições adversas, a sobreposição efetiva com a linha atômica para ambos elementos pode ser minimizada pela seleção de intervalos de integração adequados, uma vez que os analitos são mais voláteis que o sistema molecular. Esta separação é mostrada na Fig. 20 para Cr (Fig 20a) e Fe (Fig

20b). Observa-se, ainda, que a sobreposição espectral é mais intensa nos pixels adjacentes ao pixel central. Assim, em casos extremos pode-se considerar apenas a avaliação do pixel central para propósitos analíticos.

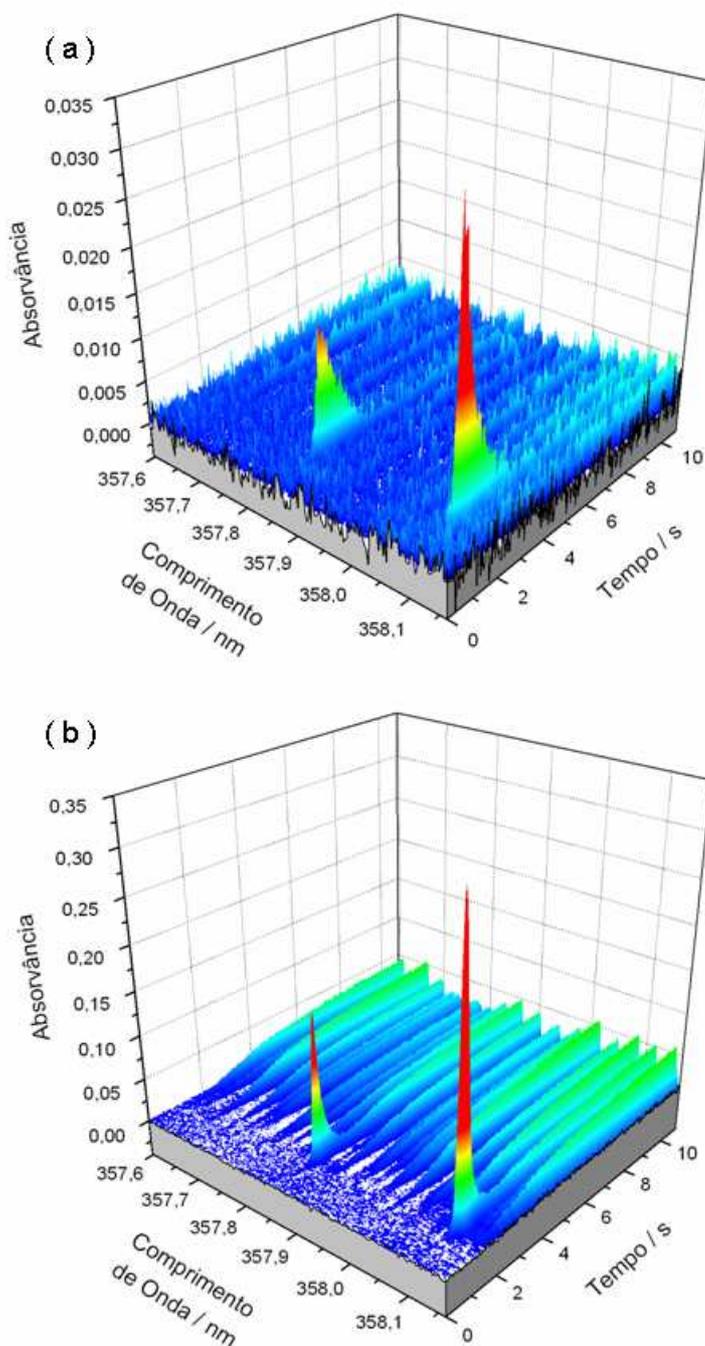


Figura 19. Espectro de absorção resolvido temporalmente para Cr e Fe em amostra de ovo em pó (NIST 8415) em $357,869 \pm 0,2$ nm utilizando: (a) atomização em 2500 °C e (b) atomização de 2700 °C. O registro de sinal inicia-se na etapa de “auto-zero”, ou seja, 1 s antes da etapa de atomização.

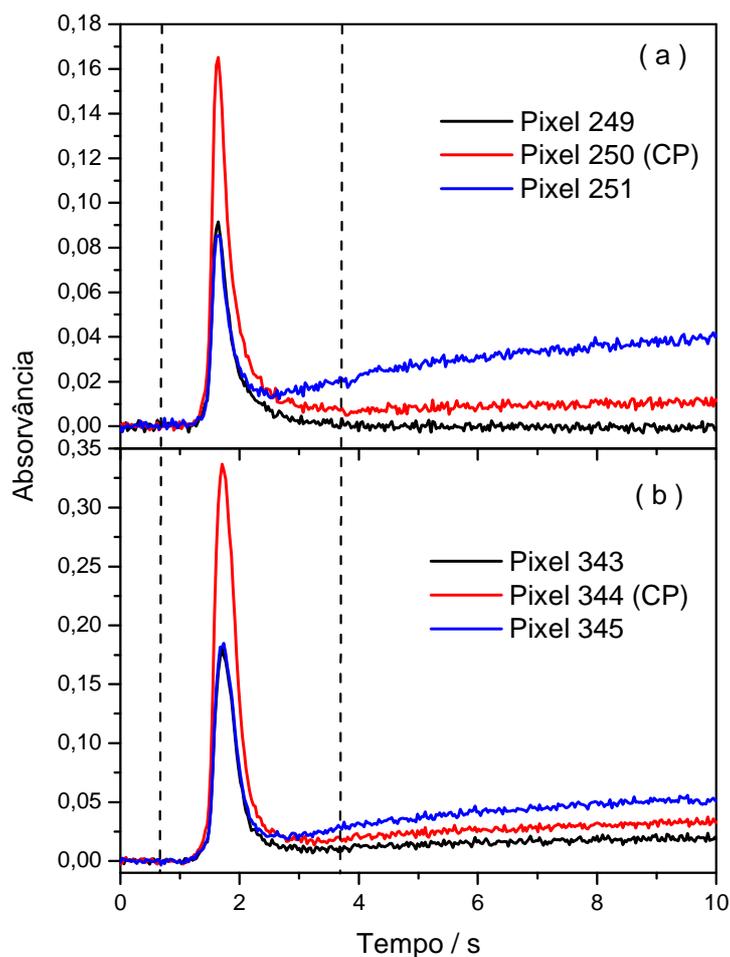


Figura 20. Absorvância em função do tempo corrigida para eventos contínuos para (a) Cr e (b) Fe no pixel central e dois pixels adjacentes para amostra de ovo em pó (NIST 8415), utilizando temperatura de atomização de 2700 °C. A linha pontilhada representa o intervalo de integração do sinal analítico.

4.3.2. Resultados analíticos e parâmetros de mérito

Quatro materiais de referência certificados, incluindo ovo em pó (NIST 8415), farinha de milho (NIST 8433), farinha de arroz (NIST 1568a) e folhas de cítricos (NIST 1572) foram submetidas à análise pelo procedimento proposto, utilizando o sinal integrado em três pixels (central e dois adjacentes). A calibração foi efetuada com soluções aquosas em HNO_3 0,1 mol L^{-1} . Os resultados estão expressos na Tabela 5. Observa-se boa concordância entre os valores certificados e os valores obtidos, para um nível de confiança de

95%, o que assegura a adequação da calibração com padrões aquosos. A amostra NIST 1568a não apresenta valor certificado ou informado para Cr.

Tabela 5. Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a determinação simultânea de Cr e Fe em amostras de alimentos por SS-HR-CS AAS (t-Student aplicado para 95% de confiança; n.d. = não disponível).

Amostra	Cr		Fe	
	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido
NIST 8415	$0,37 \pm 0,18$	$0,42 \pm 0,03$	112 ± 16	104 ± 9
NIST 1572	$0,8 \pm 0,2$	$0,90 \pm 0,10$	90 ± 10	76 ± 13
NIST 8433	0,11	$0,10 \pm 0,03$	$14,8 \pm 1,8$	14 ± 4
NIST 1568a	n.d.	$0,12 \pm 0,03$	$7,4 \pm 1,4$	7 ± 1

Limites de detecção para Cr e Fe foram estimados em $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ e $3 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, indicando a boa sensibilidade do método proposto.

4.4. Análise de nanotubos de carbono

Materiais de alta tecnologia ou com aplicação em processos tecnológicos avançados usualmente estão disponíveis em quantidades limitadas e com custos elevados. A SS é particularmente adequada a materiais desta natureza, devido ao consumo reduzido de amostra para análise.

Os nanotubos de carbono (CNT) foram descobertos em 1991 por lijima [86], que observou, através de um experimento similar ao utilizado para sintetizar fulerenos, a formação de finas fibras de carbono. Os nanotubos de carbono apresentam uma organização espacial bem definida, e podem ser visualizados como uma folha de grafite enrolada na forma de um cilindro, com diâmetros em escala nanométrica, cujas paredes são formadas por átomos de carbono ligados entre si em arranjos hexagonais.

Os nanotubos de carbono possuem propriedades peculiares, que incluem a alta estabilidade térmica, elevada resistência mecânica e a notável capacidade de apresentar características inerentes aos metais, dependendo do diâmetro e do enrolamento intrínseco (quiralidade) dos tubos [87]. São

classificados basicamente em dois grupos, conhecidos como nanotubos de carbono com paredes múltiplas - MWCNT (*multi-walled carbon nanotubes*) e nanotubos de carbono de parede simples – SWNT (*single-walled carbon nanotubes*). Os SWCNT são mais finos e formados por uma única folha de grafite enrolada, e têm maior importância devido às suas propriedades, que resultam em uma ampla perspectiva de aplicações – muito embora sua obtenção seja mais complexa que a de MWCNT [87].

O processo de síntese de CNT envolve quantidades consideráveis de metais, sendo mais comumente empregados Ni, Co e Fe, que atuam como catalisadores nas reações. Desta forma, os CNT são freqüentemente contaminados pelos metais utilizados na síntese e por outras impurezas metálicas, o que, em alguns casos, dificulta a caracterização detalhada dos nanotubos, altera suas propriedades e/ou compromete em certa extensão sua aplicação futura [88]. A determinação de elementos traço em CNT constitui, portanto, um procedimento de grande relevância para a caracterização de pureza e das propriedades dos nanotubos, e a espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS), com sua alta sensibilidade e tolerância frente a componentes da matriz constitui uma alternativa interessante para este propósito. Em função do complexo procedimento associado à dissolução de materiais com alto teor de carbono e aos riscos de contaminação e perdas freqüentemente associados a estes procedimentos, a análise direta de sólidos é proposta como uma alternativa simples, rápida e eficiente para a determinação de elementos traço em CNT. Desta forma, a determinação de cinco elementos (Ag, Co, Cr, Ni e Pb) em CNT foi investigada utilizando SS-HR CS AAS.

Prata e Pb foram determinados individualmente, nas linhas de ressonância em 328,068 nm e 283,306 nm, respectivamente. Para a determinação de Cr, constatou-se a necessidade de efetuar a investigação em uma linha secundária, em função da concentração relativamente elevada nas amostras e da alta sensibilidade da GF AAS para o elemento. A linha de ressonância em 360,532 nm, com 40% da sensibilidade da linha principal, foi, então, selecionada. Convenientemente, diversas linhas secundárias de elementos como Ni e Co situam-se na região espectral nas adjacências da linha de Cr. O espectro de uma amostra de SWCNT permitiu a identificação

simultânea de 4 elementos e 6 linhas espectrais, conforme mostrado na Fig. 21.

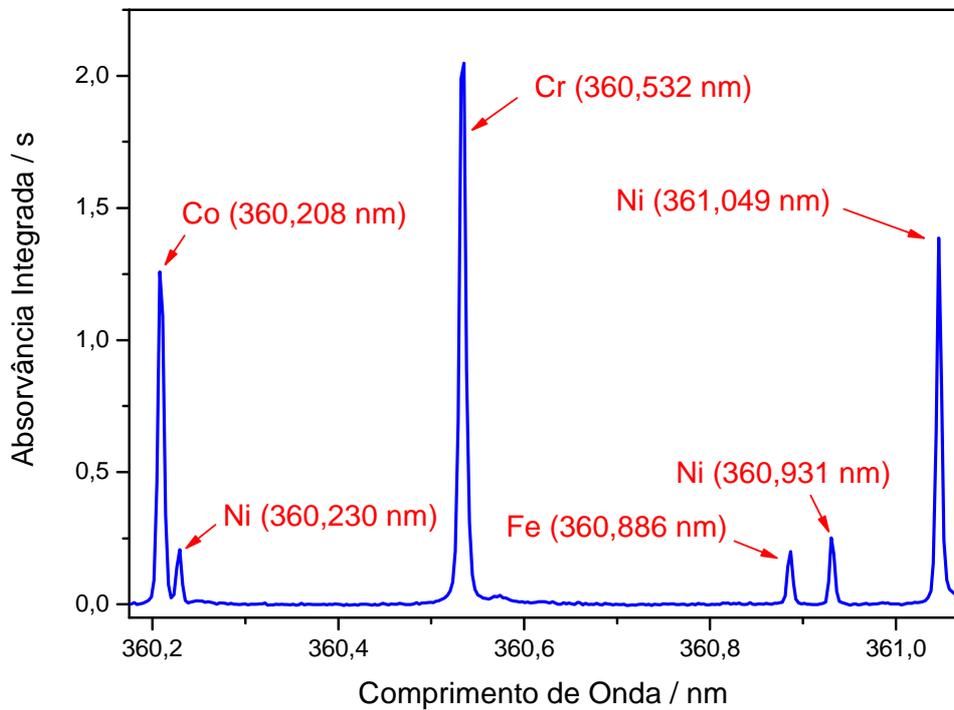


Figura 21. Espectro obtido por SS-HR-CS AAS para amostra de SWCNT na região da linha secundária de Cr em $360,532 \pm 0,5$ nm.

Com base no espectro obtido e exposto na Fig. 21, optou-se por monitorar, de maneira simultânea, os sinais para Co (360,208 nm), Ni (360,230 nm e 361,049 nm) e Cr (360,532 nm).

4.4.1. Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização

As curvas de pirólise para os cinco elementos determinados encontram-se na Fig. 22.

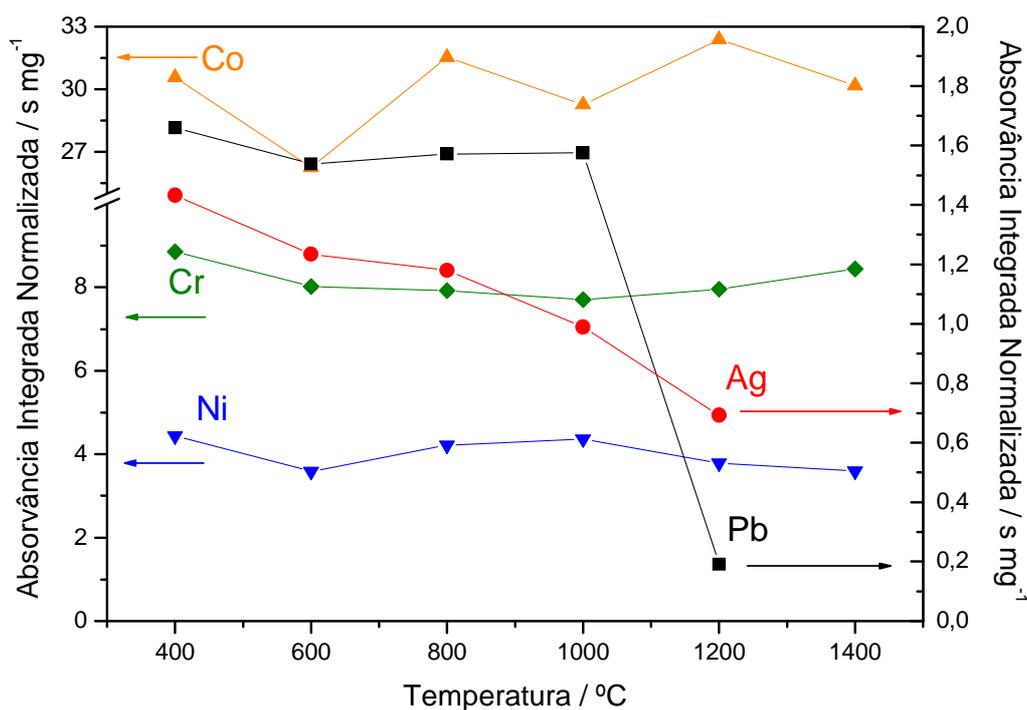


Figura 22. Curvas de temperatura de pirólise obtidas a partir da avaliação individual para Ag (328,068 nm) e Pb (283,306 nm) e simultaneamente para Co, Ni e Cr, por HR-CS em amostra de SWCNT. As setas indicam o eixo correspondente a cada curva. Temperaturas de atomização: 1900 °C (Ag), 1700 °C (Pb) e 2500 °C (Co, Cr e Ni)

Temperaturas máximas de pirólise para Ag e Pb de 800 °C e 1000 °C, respectivamente, puderam ser utilizadas, sem perda significativa de sinal. Observa-se, particularmente para Pb, que a matriz da amostra, certamente relacionada a seu elevado teor metálico ou à estabilização propiciada pela matriz de carbono, atuou de maneira a estabilizar termicamente Pb em temperaturas de pirólise superiores, uma vez que para o analito em solução aquosa a temperatura de pirólise máxima é usualmente de 700 °C. Níquel, Cr e Co mostraram-se estáveis até a temperatura de 1400 °C. Assumiram-se as temperaturas de pirólise de 800 °C para Ag e Pb, e 1000 °C para Ni, Cr e Co. Ao contrário do observado em procedimentos anteriores, não foi observada contribuição significativa de fundo contínuo devido ao espalhamento de radiação por partículas vaporizadas, o que deve ser atribuído à baixa volatilidade da matriz. Embora uma fração significativa da massa dos SWCNT

seja perdida a partir de 600 °C, como demonstrado em procedimentos de análise termogravimétrica [84], a alta concentração de metais e as impurezas associadas à presença significativa de carbono amorfo podem contribuir para a baixa volatilização da matriz. De fato, após cada ciclo de leitura era possível identificar quantidades significativas de amostra sobre a plataforma SS.

As temperaturas de atomização otimizadas em procedimentos análogos anteriores para Ag (1900 °C) e Pb (1700 °C) foram utilizadas. Para Co, Cr e Ni, utilizou-se uma temperatura de atomização de compromisso de 2500 °C, capaz de atomizar eficientemente os três elementos. Não foi detectado nenhum tipo de fundo estruturado nas regiões espectrais sob análise, o que indicaria a formação de moléculas diatômicas no interior do tubo de grafite e, possivelmente, a presença de concentrações significativas de ametais como P e S.

4.4.2. Determinação de Ag e Pb

A determinação de Ag e Pb foi conduzida utilizando calibração com padrões aquosos em HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Duas amostras de SWCNT (A e B) e uma amostra de MWCNT foram analisadas. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a determinação de Ag e Pb em amostras de CNT por SS-HR-CS AAS (t-Student aplicado para 95% de confiança).

Amostra	Ag	Pb
SWCNT-A	0,585 ± 0,040	2,22 ± 0,12
SWCNT-B	0,332 ± 0,014	4,93 ± 0,28
MWCNT	< 0,008	0,509 ± 0,016

As amostras SWCNT-A e MWCNT foram também analisadas por ICP-MS, utilizando um procedimento de extração por microondas [89]. A concentração de Ag para ambas amostras situou-se abaixo do LOD (0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$), bem como a concentração de Pb para a amostra MWCNT (< 0,55 $\mu\text{g g}^{-1}$). A análise da amostra SWCNT-A resultou em uma concentração de Pb de

$2,44 \pm 0,05 \mu\text{g g}^{-1}$, que está em boa concordância com o valor determinado por SS-HR CS AAS.

A sensibilidade para Ag e Pb foi determinada como $0,00225 \text{ s pg}^{-1}$ e $0,757 \text{ s ng}^{-1}$, respectivamente. Limites de detecção de $0,008 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ para Ag e Pb, respectivamente, foram obtidos, demonstrando o bom poder de detecção do método.

4.4.3. Determinação simultânea de Co, Cr e Ni

Cobalto, Cr e Ni foram determinados simultaneamente nas linhas previamente descritas. A determinação de Ni foi efetuada em duas linhas distintas, que possuem sensibilidades relativas consideravelmente diferentes. Conforme pode ser observado na Fig. 21, os sinais de absorvância integrada para Co, Cr e Ni ($361,049 \text{ nm}$) encontram-se acima dos valores usuais das faixas lineares de elementos determinados por GF AAS. Entretanto, a avaliação do volume seletivo do perfil de absorção, disponível em HR-CS AAS, permite reduzir intencionalmente a sensibilidade da determinação, aumentando assim a faixa linear de calibração. O procedimento considera apenas o sinal integrado a partir das asas da linha analítica, correspondendo aos pixels mais afastados do pixel central. Assim, a integração do centro do perfil de absorção, representada pelo pixel central (CP) mais os dois pixels adjacentes (CP-1 e CP+1) pode ser desprezada para propósitos analíticos, e apenas os sinais nos pixels distantes do centro, como a soma de CP-2 e CP+2 (M2) e CP-3 e CP+3 (M3), são avaliados. Desta forma, uma única leitura de cada solução de calibração permite a construção de diversas curvas de calibração, com sensibilidades e faixas lineares distintas [50]. Isto permite, com um mesmo conjunto de soluções de calibração, efetuar determinação em faixa linear de diversas ordens de grandeza, e mesmo determinar concentrações elevadas utilizando GF AAS. As curvas de calibração aquosas foram utilizadas para as determinações, resultando nos gráficos mostrados na Fig. 23.

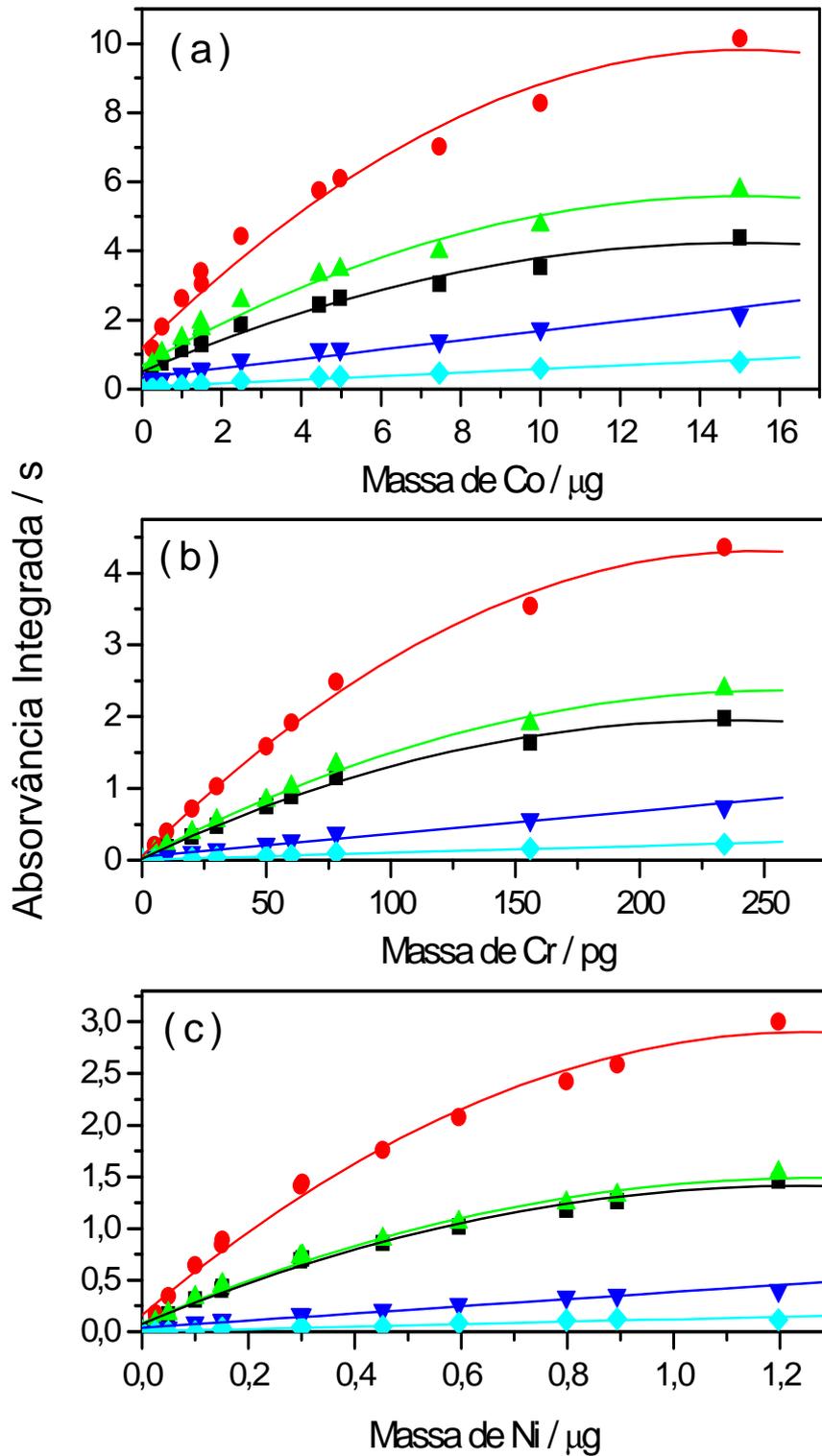


Figura 23. Curvas de calibração obtidas de maneira simultânea para (a) Co, (b) Cr e (c) Ni, com diferentes modos de avaliação do sinal: - \diamond - M3; - ∇ - M2; - \blacktriangle - M1; - \blacksquare - CP; - \bullet - CP \pm 1.

Observa-se pela Fig. 23 o decréscimo gradual na linearidade conforme aproxima-se do centro da linha. A intensidade de sinal é notadamente maior para o modo de avaliação mais central ($CP \pm 1$), que é também a curva menos linear. A variação do coeficiente de correlação linear com o modo de avaliação do sinal é mostrado na Tabela 7.

Tabela 7. Coeficiente de correlação linear (R) da função de calibração para diferentes modos de avaliação do sinal analítico, obtidos na calibração simultânea para Co, Cr e Ni.

Modo de avaliação	R calculado		
	Co	Cr	Ni
M3	0,9905	0,9974	0,9974
M2	0,9695	0,9927	0,9764
M1	0,9507	0,9741	0,9698
CP	0,9512	0,9708	0,9683
$CP \pm 1$	0,9510	0,9665	0,9691

Os dados na Tabela 7 comprovam a suposição supracitada, de modo que o melhor coeficiente de correlação linear foi obtido para o modo de avaliação M3. Os valores de absorvância integrada obtidos para as três amostras de CNT foram compatíveis com este modo de avaliação, de modo que as determinações de Co, Cr e Ni (linha 361,049 nm) foram efetuadas com avaliação da soma dos sinais obtidos nos dois terceiros pixels mais distantes do pixel central. Os resultados estão expressos na Tabela 8.

Certamente, a não-linearidade não consiste, por is só, em uma desvantagem. Certamente, ajustes polinomiais (não-lineares) permitiriam a obtenção de melhores coeficientes de correlação, e permitiriam a obtenção de valores de concentração de maneira similar ao realizado com funções lineares. A vantagem do uso de asas das linhas reside, portanto, no fato de ser possível obter funções lineares, mais simples, mesmo para concentrações elevadas de analito, algo inconcebível com uso de pixels centrais, onde a sensibilidade é visivelmente maior. Deve-se considerar, da mesma forma, a incerteza associada aos procedimentos de medida em porções não-lineares, o que extrapola os objetivos deste trabalho.

Tabela 8. Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a determinação simultânea de Co, Cr e Ni em amostras de CNT por SS-HR-CS AAS (t-Student aplicado para 95% de confiança; n.d. = não determinado).

Analito		SWCNT-A	SWCNT-B	MWCNT
Co (mg g^{-1})	Obtido ^a	$22,3 \pm 1,3$	$16,7 \pm 0,5$	$< 1,5$
	Comparativo ^d	$21,8 \pm 0,6$	$16,3 \pm 0,4$	$< 0,6^c$
Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Obtido	$1,00 \pm 0,03$	$6,92 \pm 0,51$	$1,45 \pm 0,08$
	Comparativo ^d	n.d.	n.d.	n.d.
Ni (mg g^{-1})	Obtido ^a	$14,1 \pm 4,8$	$12,3 \pm 0,6$	$< 3,4$
	Obtido ^b	$15,4 \pm 0,7$	$13,5 \pm 0,7$	$< 0,3$
	Comparativo ^d	15 ± 1	n.d.	$< 4^c$

^a Modo M3 na linha 361,049 nm; ^b Modo CP \pm 1 na linha 360,230 nm; ^c LOQ em $\mu\text{g g}^{-1}$; ^d Obtido por ICP-MS após extração em microondas

A Tabela 8 mostra que concentrações na ordem de mg g^{-1} de Co e Ni puderam ser determinadas com boa exatidão e precisão adequada à análise direta de sólidos, utilizando o modo de avaliação nas asas da linha analítica (M3) e calibração com padrões aquosos. Boa concordância foi obtida na comparação com os valores de referência, determinados ICP-MS após extração por microondas (Ge *et al* [89]), atestando a boa exatidão do método proposto. As amostras de SWCNT, submetidas à análise sem qualquer procedimento de purificação, apresentaram teores elevados de Co e Ni, ao passo que apenas pequena concentração de Cr pôde ser detectada na amostra MWCNT. As baixas concentrações de Cr e a interferência com íon poliatômico ArC^+ em ICP-MS impediram a determinação da concentração deste elemento nas amostras. Os bons resultados obtidos com o uso de asas das linhas na avaliação contradiz, de certa forma, a hipótese de que o alargamento colisional decorrente principalmente da presença de matriz alteraria a largura-metade dos perfis de absorção, tornando-os discrepantes dos observados nas soluções de calibração. De fato, larguras-metade não-coincidentes ocasionariam uma alteração na distribuição da linha sobre os pixels do detector, de modo a não haver correspondência adequada entre os sinais de amostra e soluções de calibração. Embora este efeito não possa ser

completamente descartado, pode ser aparentemente considerado negligenciável, uma vez que há boa correlação com valores de referência e mesmo com valores de concentração obtidos com uma linha de menor sensibilidade, na qual o alargamento colisional é, em princípio, menos pronunciado. Os parâmetros de mérito obtidos para o método estão expostos na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros de mérito obtidos para a determinação simultânea de Co, Cr e Ni em amostras de CNT por SS-HR-CS AAS.

Analito	Inclinação / s μg^{-1}	LOD / mg g^{-1}	Faixa de Calibração
Co	0,0521	1,5	0,25 - 15 μg
Cr	$9,49 \times 10^{-4a}$	0,3 ^b	5 – 240 pg
Ni (361,049 nm)	0,1179	3,4	0,025 – 1,2 μg
Ni (360,230 nm)	0,5461	0,3	0,025 – 1,2 μg

^a Inclinação em s pg^{-1} ; ^b LOD em $\mu\text{g g}^{-1}$

Limites de detecção na ordem de mg g^{-1} foram obtidos para Co e Ni. O melhor limite de detecção obtido na linha menos sensível para Ni (360,230 nm) é justificado pelo fato de a avaliação nesta linha ter sido realizada no três pixels centrais ($\text{CP} \pm 1$). Concentrações de Ni inferiores a $3,4 \text{ mg g}^{-1}$ poderiam, da mesma forma, ser determinados utilizando modos de avaliação de maior sensibilidade, como M2 ou M1, observando-se a função de calibração adequada.

PARTE 2 – ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS POR DART-MS

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Instrumentação

Todas as medidas foram efetuadas em espectrômetro de massa LTQ MS Orbitrap (Thermo Electron, Waltham, MA, EUA). O LTQ consiste em um espectrômetro de massa com *ion trap* linear, representado esquematicamente na Fig. 24. Os três multipolos numerados e lentes iônicas atuam como guias do feixe iônico antes da chegada no analisador de massa, constituído por um *ion trap* linear. Dois multiplicadores de elétrons são responsáveis pela detecção dos íons ejetados do *ion trap*. O interior do *ion trap* pode ser pressurizado com He (99,997%, BOC Gases, Ottawa, ON, Canadá), de modo a induzir a fragmentação de íons com razão massa/carga desejada. O espectrômetro é, desta forma, capaz de efetuar até 10 fragmentações moleculares internas (experimentos MSⁿ). Embora medidas em alta resolução com um segundo analisador de massa (Orbitrap) estivesse disponível, as medidas foram efetuadas utilizando apenas o modo *ion trap*. Os parâmetros operacionais do LTQ MS foram ajustados automaticamente via *software*, e estão descritos na Tabela 10.

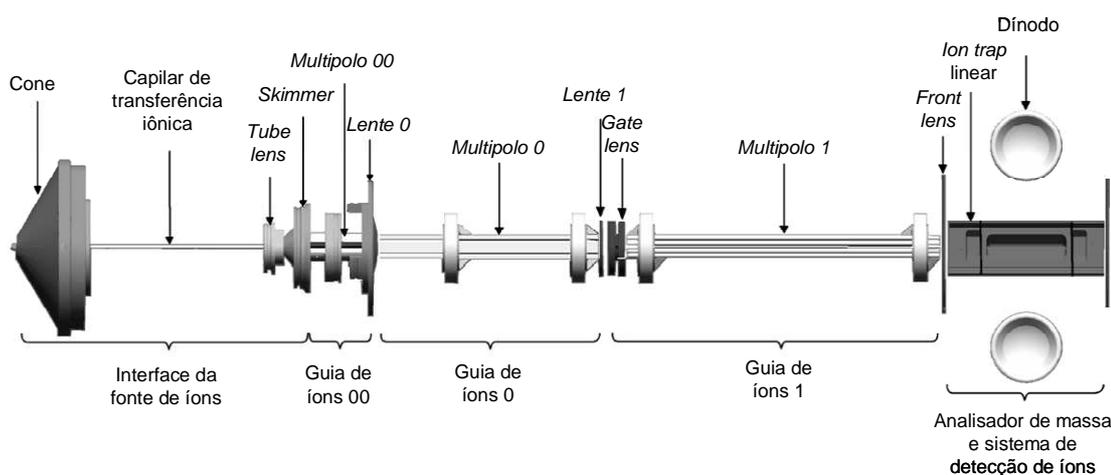


Figura 24. Representação esquemática do espectrômetro de massa LTQ MS

Tabela 10. Parâmetros operacionais do espectrômetro de massa LTQ Orbitrap, utilizados para a detecção de compostos organometálicos.

Parâmetro	Voltagem ajustada (V)
Capilar de entrada	-1,00
<i>Tube lens</i>	-79,30
Multipolo 00	4,00
Lente 0	4,00
Multipolo 1	10,00
Multipolo 0	5,00
Lente 1	8,00
<i>Gate lens</i>	64,00
<i>Front lens</i>	5,00

A fonte DART (Ion Sense, Saugus, MA, EUA) foi adaptada ao espectrômetro de massa após remoção do sistema ESI. A fonte consiste em uma série de eletrodos confinados em um cilindro eletricamente isolado do ambiente externo. Uma descarga elétrica em um dos eletrodos (eletrodo em agulha) cria um plasma conforme o gás inerte preenche a câmara interna da fonte DART. O plasma flui pelos eletrodos, onde são removidos íons e elétrons, e passa por uma câmara com temperatura controlada, onde o gás pode ser aquecido por uma resistência elétrica. O fluxo de gás deixa a fonte de íons por uma saída isolante, e é direcionado à superfície da amostra e ao capilar de entrada do espectrômetro de massa. A distância entre a saída do gás da fonte DART e o capilar de entrada do espectrômetro é ajustável; constatou que uma distância de 17 mm produzia sinais de maior intensidade no espectro de massas. Hélio (BOC Gases) ou N₂ (BOC Gases) foram utilizados como gases da fonte DART, com vazões otimizadas para cada espécie de interesse. A temperatura do gás e as voltagens dos eletrodos foram igualmente ajustadas de acordo com a espécie investigada.

5.2. Reagentes e soluções

Os seguintes compostos organometálicos foram investigados: cloreto de trimetilchumbo (TML - ABCR, Karlsruhe, Alemanha); ácido dimetilarsínico (DMA), trietilarsina (TEAs), cloreto de trifenilarsônio (TPA), difenilseleneto (DPS), *N,N*-dimetilaminometil ferroceno (DMAMF), tetraetilchumbo (TEL), cloreto de tri-*n*-butilestanho (TriBT), tetra-*n*-butilestanho (TetBT) e tetraetil estanho (TetET), todos provenientes de Sigma-Aldrich; cloreto de etilmercúrio (EtHg), cloreto de metilmercúrio (MeHg), tetrametil estanho (TetMT), cloreto de tri-*n*-propilestanho (TriPT), tetra-*n*-propilestanho (TetPT), cloreto de mono-*n*-butilestanho (MBT) e cloreto de di-*n*-butilestanho (DBT), provenientes da Alfa Aesar (Ward Hill, MA, EUA); e selenometionina (SeMet), fornecido por USP (Rockville, MD, EUA). Tolueno e metanol de grau espectroscópico (Merck) foram utilizados para o preparo de soluções. Água deionizada a 18 MΩ cm foi utilizada quando necessário. As soluções estoque em metanol foram preparadas em balões de vidro de 50 mL, lavados com solução de HNO₃ 15% v/v e enxaguados vigorosamente com água deionizada.

5.3. Procedimentos de amostragem

Os testes iniciais visando à detecção das espécies organometálicas foram conduzidos utilizando algodão imerso em soluções contendo entre 40 e 2000 mg L⁻¹ de cada composto organometálico, individualmente, em metanol. O algodão embebido na solução foi exposto à saída de gás da fonte DART, de modo a posicionar-se imediatamente em frente ao capilar de entrada do espectrômetro de massa, sem que houvesse contato em qualquer superfície. O espectro produzido foi monitorado em tempo real, e armazenado. Pequenas variações de distância e posicionamento em relação à fonte DART foram induzidas, de modo a manter o sinal pelo maior tempo possível.

A instabilidade temporal e a grande suscetibilidade a pequenas mudanças de posicionamento observado com uso de amostragem direta utilizando algodão levaram ao desenvolvimento de um sistema alternativo, capaz de fornecer um sinal temporalmente estável e de aspecto espectral constante. Os compostos organometálicos de baixa massa molar, em geral, possuem pressão de vapor apreciável, o que levou ao desenvolvimento de um

sistema capaz de coletar vapores do composto de modo a conduzi-los até a entrada do espectrômetro de massa e, conseqüentemente, ao plasma gerado na fonte DART. Um esquema simples, representado na Fig. 25, foi então desenvolvido e utilizado.

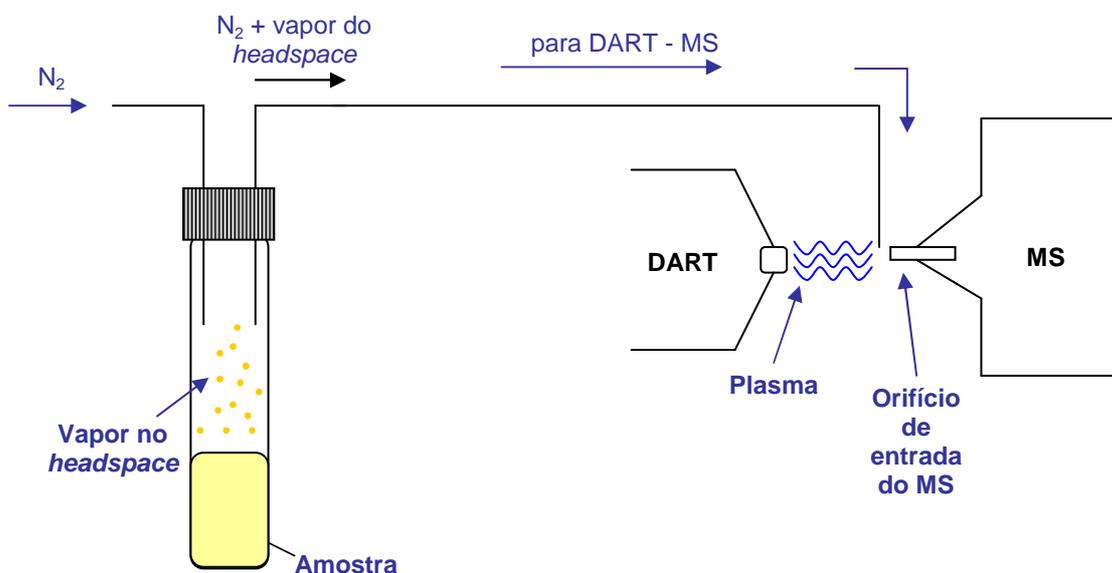


Figura 25. Representação esquemática do modo de amostragem por *headspace*, utilizado para análise de compostos organometálicos por DART-MS

Conforme esquematicamente representado na Fig. 25, o composto organometálico puro ou diluído em tolueno foi inserido em frascos de vidro de 5 mL, selado por um septo perfurável de PTFE. Nitrogênio, a uma vazão variável entre 85 e 400 mL min⁻¹, ajustável de acordo com a sensibilidade relativa para determinado composto, fluía pelo frasco de modo a conduzir os vapores presentes no *headspace* diretamente para o orifício de entrada do espectrômetro de massa, onde o vapor era exposto ao plasma gerado pela fonte DART. Para análise da amostra certificada DORM-3, o frasco foi posicionado sobre uma barra metálica, onde era aquecido até a temperatura desejável, regulada por uma fonte de alta voltagem. Esta configuração levou a espectros estáveis, permitindo a avaliação cautelosa dos resultados obtidos, bem como experimentos de fragmentação e otimização dos parâmetros operacionais da fonte DART, utilizando diversos compostos organometálicos.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diversos compostos organometálicos de As, Fe, Hg, Se, Sn e Pb foram investigados utilizando a fonte DART. Os estudos iniciais visaram identificar sinais característicos no espectro de massas e avaliar padrões de fragmentação para alguns dos compostos. Duas técnicas de amostragem foram empregadas: a amostragem direta, com algodão embebido na solução do composto organometálico, e a amostragem por *headspace* dos vapores formados à temperatura ambiente.

6.1. Organometálicos de arsênio

6.1.1. Ácido dimetilarsínico (DMA)

Os testes com DMA foram conduzidos utilizando uma solução em água contendo 950 mg L^{-1} do composto, absorvido em algodão. O espectro típico obtido é mostrado na Fig. 26.

O uso de He como gás do plasma forneceu sinais de alta intensidade para DMA, embora o íon molecular característico também tenha sido detectado utilizando N_2 como gás do DART. As principais espécies observadas no espectro de íons positivos, como mostrado na Fig. 26a, estão associadas à protonação do íon molecular em m/z 139. Outras espécies detectadas incluem o dímero trimetilado desidratado em m/z 243 e a perda de um radical OH do dímero em m/z 259.

Íons negativos também foram detectados utilizando tanto He como N_2 como gases do DART, embora a intensidade do pico obtido com N_2 tenha sido consideravelmente maior. Apenas dois picos pronunciados puderam ser detectados, em m/z 137 (perda de próton pelo íon molecular) e 275 (perda de próton pelo dímero), conforme mostrado na Fig. 26b. Nenhuma tentativa de induzir ou suprimir a perda de prótons na fase condensada, como ajuste de pH, foi conduzida.

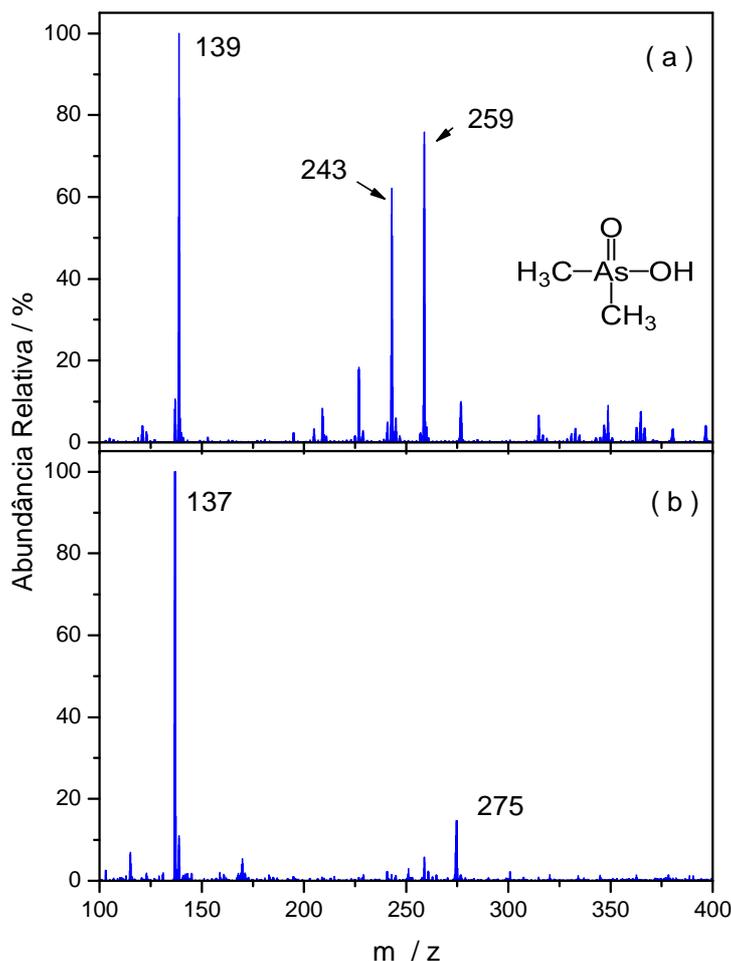


Figura 26. Espectro obtido por DART-MS para DMA em solução de metanol, com amostragem direta: (a) espectro de íons positivos, com plasma de He; (b) espectro de íons negativos, com plasma de N_2 .

6.1.2. Trietilarsina (TEAs)

Trietilarsina foi prontamente detectada utilizando amostragem por *headspace*, com sinais intensos tanto com He como N_2 . O uso de He resulta na produção majoritária do íon molecular protonado em m/z 163 e em TEAs hidratado com perda de próton em m/z 179. O uso de N_2 como gás do DART promove a ionização de uma série de dímeros, não visualizáveis com uso de plasma de He. Como a formação de dímeros antecede o processo de ionização, estes resultados demonstram a capacidade de He em induzir a fragmentação de espécies de massas elevadas, o que pode ser atribuído à

maior condutividade térmica e maior energia dos átomos metaestáveis e do íon He^+ . Devido à elevada pressão de vapor de TEAs, o sinal transiente é consideravelmente instável.

6.1.3. Cloreto de trifenilarsônio (TPA)

A análise de TPA foi realizada expondo um algodão embebido em solução $1,7 \text{ g L}^{-1}$ em metanol à fonte DART. Os principais sinais identificados puderam ser atribuídos ao íon molecular protonado em m/z 307 e ao hidróxido de TPA, identificado como pico base em m/z 323, conforme espectro mostrado na Fig. 27. Espécies cloradas não foram detectadas, o que significa que a dissociação é quantitativa induzida pelo plasma, ou na fase condensada (em metanol) ou ainda que a pressão de vapor do cloreto de TPA é baixa o suficiente para impedir a vaporização. Íons negativos não foram detectados. Embora ambos os gases tenham fornecido espectros característicos, o uso de He propiciou a obtenção de sinais com intensidade consideravelmente maior.

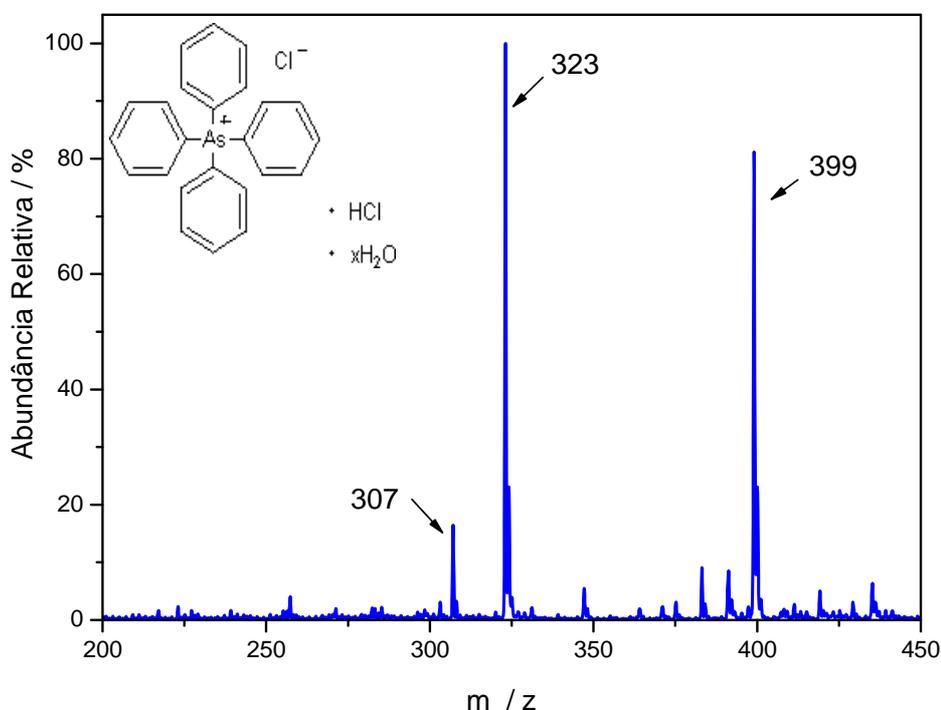


Figura 27. Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para TPA com amostragem direta de solução em metanol.

6.2. Organometálicos de selênio

6.2.1. Selenometionina (SeMet)

Uma solução contendo 40 mg L⁻¹ de SeMet em metanol 40% v/v e HCl 1% v/v foi preparada e analisada utilizando a amostragem direta. Embora a identificação utilizando ESI, em um experimento prévio, tenha resultado na detecção de diversos picos característicos, nenhum sinal identificável pôde ser visualizado utilizando a fonte DART, o que pode ser atribuído à baixa concentração da solução.

6.2.2. Difenil seleneto (DPS)

A amostragem direta, utilizando algodão e uma solução de DPS 1,8 g L⁻¹ em MeOH, foi inicialmente utilizada para investigar o espectro de massas de DPS. O único sinal atribuível a DPS corresponde ao íon molecular hidratado, em m/z 251, conforme mostrado na Fig. 28a, que pôde ser detectado utilizando He ou N₂, embora a intensidade de sinal obtida com este último tenha sido uma ordem de magnitude superior. Íons negativos não foram detectados.

A amostragem por *headspace* de DPS puro resultou em um espectro de massas mais complexo, mostrado na Fig. 28b, uma vez que trata-se de um líquido com alta pressão de vapor. O uso de He como gás do plasma resultou em um único sinal em m/z 157, correspondendo a fenilseleneto. Quando N₂ foi empregado, sinais de elevada intensidade puderam ser detectados, resultando em um espectro com moléculas e fragmentos, como o íon molecular hidratado em m/z 251 (pico base), o íon molecular em m/z 234 e fenilseleneto hidratado com perda de próton em m/z 174. Um sinal pronunciado em m/z 154 também pôde ser visualizado, que acredita-se ser proveniente da ionização de bifenila, possivelmente presente como impureza. Os resultados apontam para uma menor capacidade de N₂ em induzir a fragmentação e, no caso específico de DPS, sinais mais intensos foram produzidos.

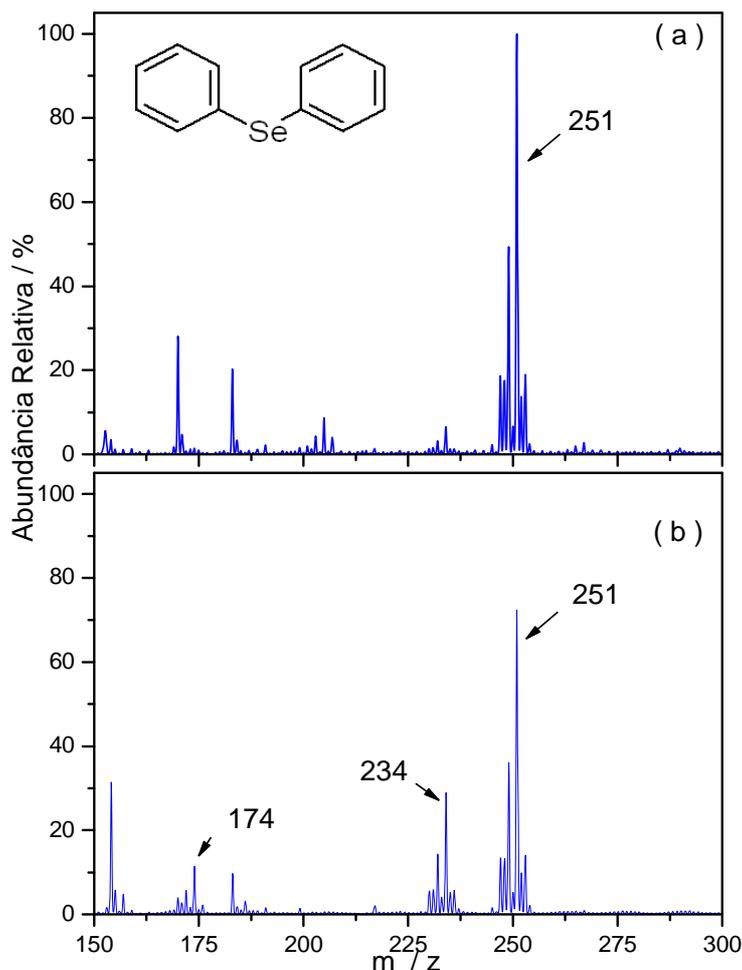


Figura 28. Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de N_2 para DPS: (a) amostragem direta, com solução em metanol; (b) amostragem por *headspace* de DPS puro

6.3. Organometálicos de ferro

O único composto organometálico de Fe investigado foi *N,N*-dimetilaminometil ferroceno (DMAMF). Duas técnicas de amostragem - amostragem direta com solução $1,8 \text{ g L}^{-1}$ em metanol e *headspace* utilizando DMAMF puro - foram utilizadas. Com amostragem direta, sinais intensos puderam ser obtidos utilizando He ou N_2 como gás do plasma em DART. Um espectro típico obtido utilizando He é mostrado na Fig. 29a. O pico base em m/z 199 é aparentemente devido à perda do radical *N,N*-dimetilamino do anel pentadienílico. Outra possibilidade seria a ionização de benzilciclopentadienil

ferro, que pode estar presente como impureza ou como produto de decomposição. Outros sinais de relevância puderam ser detectado em m/z 244 (íon molecular protonado) e m/z 442, correspondente ao dímero com perda de um radical N,N-dimetilamino. O espectro obtido utilizando N_2 como gás do plasma, mostrado na Fig. 29b, não possui diferenças significativas em relação ao espectro obtido com He, exceto pela intensidade dos sinais. A intensidade do íon molecular protonado é consideravelmente maior, assim como a intensidade do dímero em m/z 442. Como a fragmentação do plasma de N_2 já havia provado ser menos eficiente, pode-se assumir que o íon com m/z 199 deriva da fragmentação do íon molecular e, portanto, torna-se dominante quando He é utilizado como gás do plasma. Sob essas circunstâncias, a atribuição do sinal em m/z 199 à perda de N,N-dimetilamino em DMAMF parece ser mais razoável do que assumir que benzilciclopentadienil ferro esteja presente como concomitante, embora ambas espécies possam, eventualmente, co-existir.

A avaliação da detecção de DMAMF utilizando amostragem por *headspace* foi conduzida utilizando plasma de ambos os gases. O espectro obtido com plasma de He é mostrado na Fig. 29c. Embora a intensidade líquida do íon molecular seja aproximadamente a mesma com qualquer dos gases, a intensidade do derivado metilado de ferroceno em m/z 199 utilizando He é ao menos uma ordem de magnitude superior quando comparada ao sinal obtido utilizando N_2 . Em ambos os casos, o sinal para trimetilamina em m/z 58, provavelmente resultante da decomposição de DMAMF na fase condensada ou mesmo da fragmentação em fase vapor, pôde ser detectado.

O padrão de fragmentação colisional induzida foi avaliado para DMAMF, através de experimentos de fragmentações múltiplas (MS^n , onde “n” corresponde ao número de fragmentações sucessivas). Observou-se que o íon molecular, em m/z 244, foi totalmente convertido ao íon m/z 199, indicando a perda do radical dimetilamino. A fragmentação do íon em m/z 199, por sua vez, resultou em conversão total a m/z 139, aparentemente decorrente da perda de um dos anéis ciclopentadiênicos.

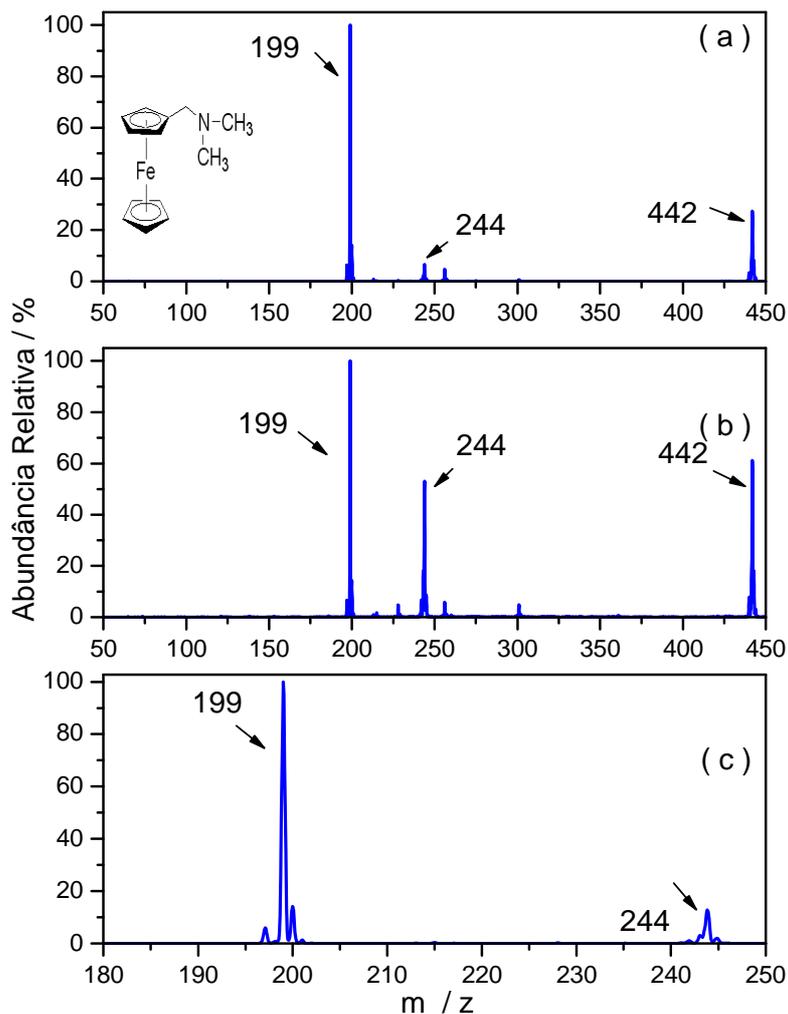


Figura 29. Espectro de íons positivos obtido por DART-MS para DMAMF com amostragem direta de solução em metanol usando (a) He ou (b) N_2 como gás do plasma e (c) amostragem por headspace de DMAMF puro obtido com He

6.4. Organometálicos de chumbo

6.4.1. Trimetilchumbo (TML)

A investigação de TML iniciou-se com amostragem direta de solução 1,0 g L^{-1} em metanol, utilizando algodão. Sinais característicos foram obtidos utilizando ambos os gases (He ou N_2). Embora o uso de N_2 tenha resultado em um espectro com quantidade significativamente menor de sinais de fundo, a intensidade dos sinais obtidos com uso de He foi superior em pelo menos uma

ordem de magnitude. O espectro obtido sob essas condições é mostrado na Fig. 30a. Os principais sinais podem ser atribuídos ao íon molecular (m/z 253) e à espécie solvatada por metanol em m/z 285. Um sinal de baixa intensidade, correspondente à ionização de metilchumbo em m/z 223, também foi detectado.

A amostragem por *headspace* de TML puro, que é um composto sólido, resultou em um espectro bastante simples, conforme mostrado na Fig. 30b. Hélio foi selecionado como gás do plasma em DART, e essencialmente dois sinais, em m/z 253 (íon molecular) e m/z 223 (metilchumbo) foram detectados. Apesar de cloreto de TML ter sido utilizado em todos os experimentos, espécies cloradas não foram detectadas em fase vapor, o que é provavelmente resultado da pronta dissociação induzida pelo plasma.

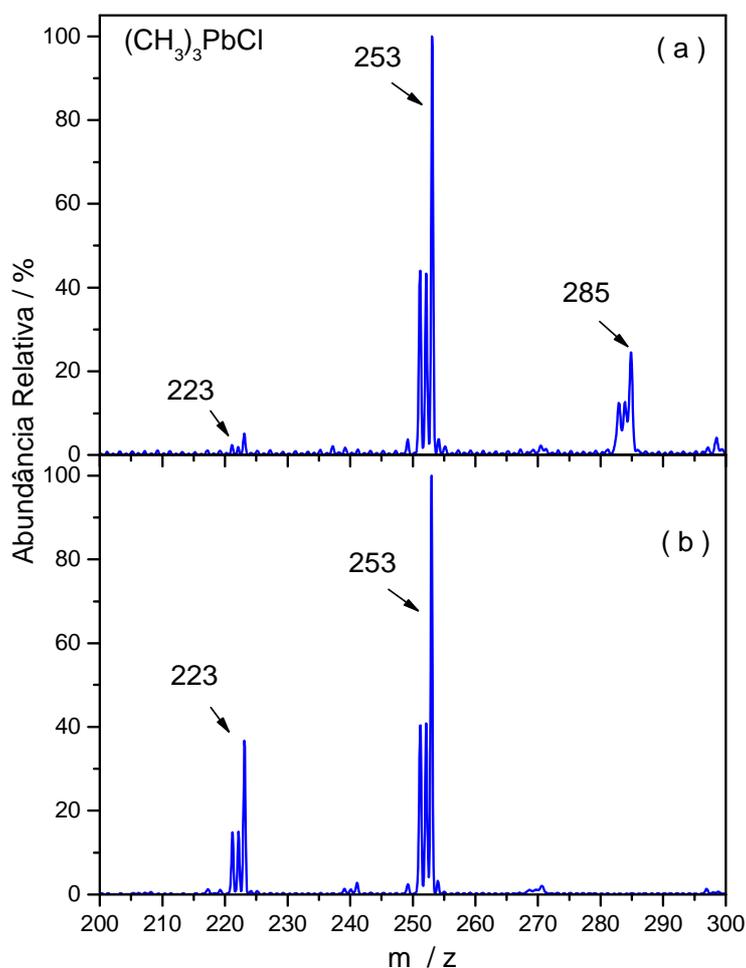


Figura 30. Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para TML: (a) amostragem direta, com solução em MeOH; (b) amostragem por *headspace* de TML puro

A fragmentação induzida do íon com m/z 253 resulta em conversão total ao íon monometilado, em m/z 223. O experimento MS^3 , por sua vez, tendo como íon original m/z 253 e íon filho m/z 223 permitiu observar sinal em m/z 208, correspondente ao íon Pb^+ . Desta forma, observa-se a extração completa dos radicais metílicos do TML. A espécie bimetilada protonada foi detectada através de sinais de baixa intensidade em m/z 240, proveniente da fragmentação induzida do íon TML.

6.4.2. Tetraetilchumbo (TEL)

De maneira similar, TEL foi investigado por amostragem direta de solução contendo a espécie em concentração de 560 mg L^{-1} , em metanol, com uso de algodão. Apenas um sinal de baixa intensidade em m/z 295 (trietilchumbo) com fundo considerável pôde ser observado sob estas condições utilizando plasma de He. O uso de plasma de N_2 resultou na redução dos sinais de fundo e na identificação de sinais para etilchumbo, em m/z 237, e trietilchumbo solvatado com metanol, em m/z 327. O espectro é mostrado na Fig. 31a.

A amostragem por *headspace* foi empregada para TEL puro. Devido à maior intensidade dos sinais detectados, He foi utilizado como gás do plasma em DART. Entretanto, o uso de baixas vazões de N_2 permitiu a detecção de uma série de compostos organometálicos de Pb em massas superiores a 350, particularmente em m/z 368, 374, 381 e 417, conforme mostrado na Fig. 31b. Curiosamente, nenhum destes compostos possui a distribuição isotópica característica de dímeros contendo Pb, o que leva a crer que estes sejam íons provenientes da interação de Pb com o solvente utilizado para o preparo do padrão, que consiste em uma mistura de xilenos. Sob condições otimizadas, com uso de plasma de He, dois picos pronunciados, correspondendo a etilchumbo (m/z 237) e trietilchumbo (m/z 295) foram detectados, como mostrado na Fig. 29c. Outros sinais de menor intensidade foram observados em m/z 209 (íon Pb^+ protonado), 267 (dietilchumbo protonado) e 343 (íon molecular hidratado e protonado).

A fragmentação induzida por colisão do íon trietilchumbo (m/z 295) produziu dietilchumbo e etilchumbo, com conversão total. O íon em m/z 343 foi

igualmente submetido a experimentos MS^n , resultando na conversão majoritária a etilchumbo.

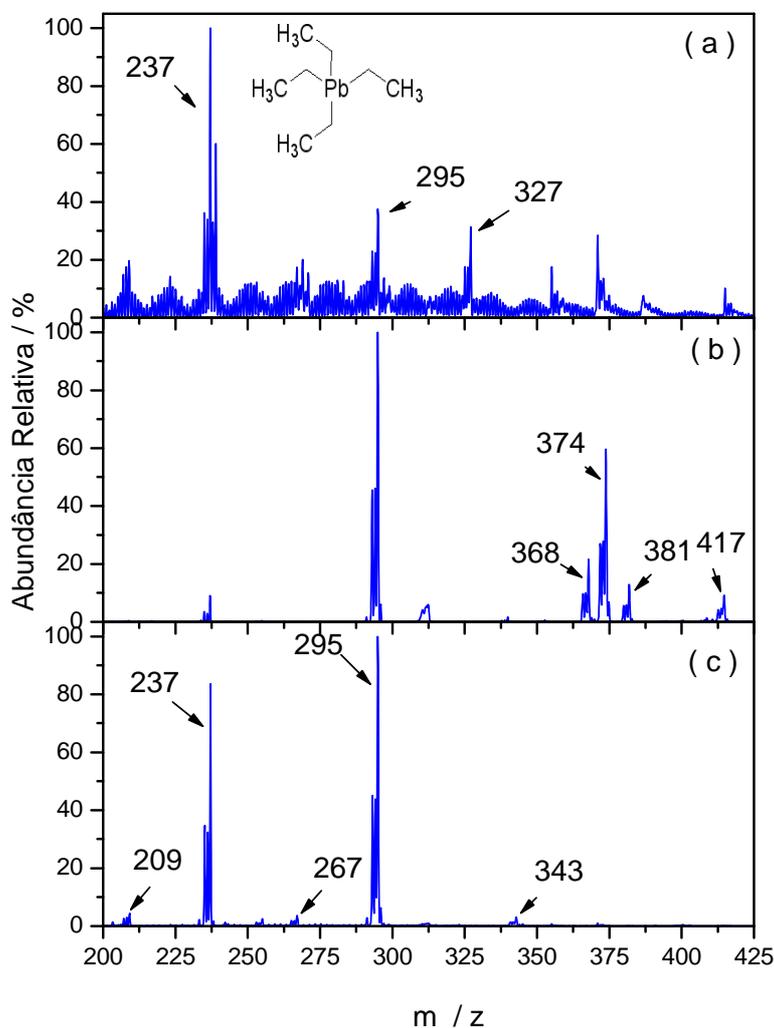


Figura 31. Espectro de íons positivos obtido por DART-MS para TEL com amostragem direta de solução em metanol (a) e amostragem em *headspace* do composto puro utilizando baixas vazões de N_2 (b) ou vazão otimizada de He (c)

6.5. Organometálicos de mercúrio

6.5.1. Etilmercúrio (EtHg)

As mesmas aproximações descritas acima foram utilizadas para a detecção de EtHg. Entretanto, nenhum sinal característico pôde ser obtido por

amostragem direta ou por *headspace*. Este fato pode ser atribuído à pressão de vapor relativamente baixa de EtHg e/ou ao seu elevado potencial de ionização, que supera a capacidade da fonte DART

6.5.2. Metilmercúrio (MeHg)

A amostragem direta de uma solução de MeHg $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em metanol utilizando algodão não forneceu sinais atribuíveis a organometálicos de Hg. A amostragem por *headspace* de MeHg sólido puro, entretanto, forneceu um espectro de massas característico, com a presença do íon molecular em m/z 217, utilizando He ou N_2 como gás do plasma, conforme exposto na Fig. 32a. O uso de He resultou em sinais mais intensos, o que é justificável pelo potencial de ionização relativamente alto de MeHg. Um segundo pico com distribuição isotópica característica pôde ser observado em m/z 235, que foi atribuído à ionização de MeHg hidratado.

Para avaliar o efeito da diluição sobre o sinal e características obtidas, uma solução de MeHg foi preparada em metanol e submetida ao processo de amostragem por *headspace*. Nenhum sinal pôde ser detectado sob estas condições, nem sob aquecimento a cerca de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Possíveis explicações residem na forte interação com o solvente, na dissociação em fase condensada, impedindo a vaporização de MeHg e/ou a elevada diluição do analito no *headspace* devido à alta pressão de vapor característica do metanol. A condensação na linha de transferência também pode ser considerada. Com base nestas hipóteses, iniciou-se a busca por um solvente alternativo, com característica menos polar e de menor pressão de vapor. Tolueno parecia preencher estes requisitos, e a amostragem por *headspace* de uma solução 1 g L^{-1} de MeHg em tolueno forneceu, de fato, um espectro com picos característicos do composto organometálico, que pode ser visto na Fig. 32b. O pico em m/z 309 é decorrente da ionização de MeHg solvatado com tolueno. Experimento de fragmentação induzida por colisão, cujo espectro é mostrado na Fig. 32c, revelou a presença de picos em m/z 91, resultante da perda de próton por tolueno, m/z 107, correspondente à ionização de tolueno ligado a um radical metílico, certamente proveniente do MeHg, e m/z 217 (MeHg). A variação da concentração de MeHg na solução permitiu obter uma correlação

linear até a concentração de 1 g L^{-1} , com limite de detecção estimado em 20 mg L^{-1} .

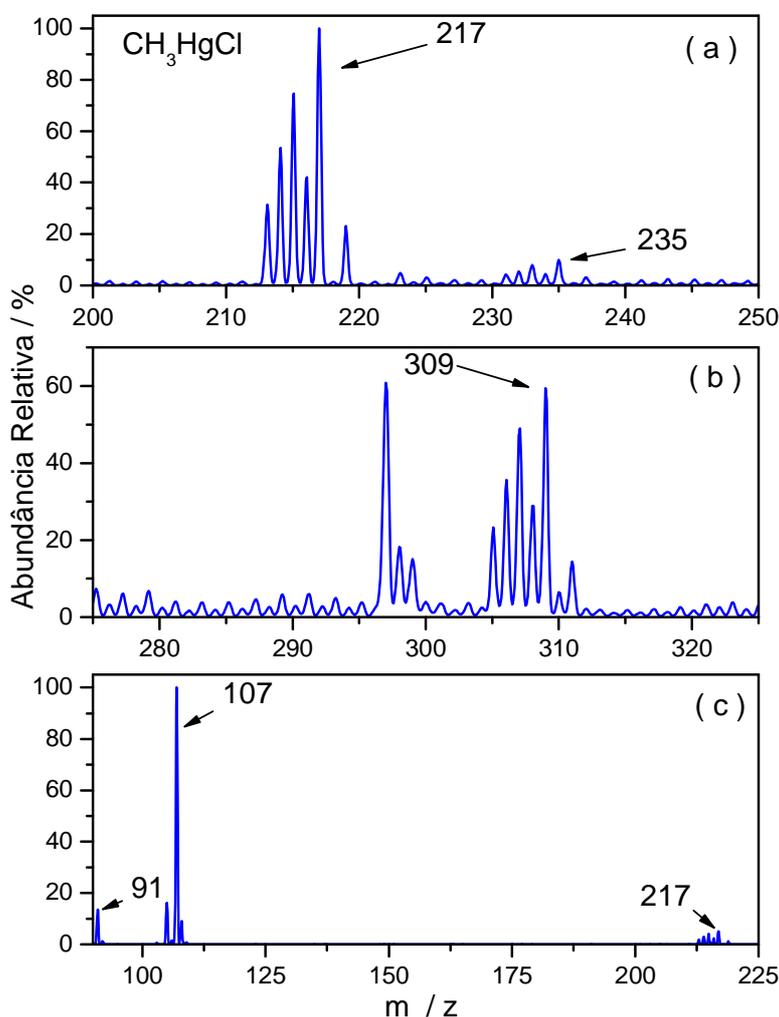


Figura 32. Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para MeHg com amostragem por *headspace* (a) composto puro; (b) solução 1 g L^{-1} em tolueno; (c) espectro MS-MS obtido para íon em m/z 309.

6.6. Organometálicos de estanho

6.6.1. Tetrametilestanho (TetMT)

A amostragem por *headspace* do composto puro foi utilizada para a detecção de TetMT. A adoção de plasma de He resultou tipicamente no espectro mostrado na Fig. 33. Os principais picos podem ser atribuídos ao íon

molecular protonado (m/z 183), trimetilestanho (m/z 165) e ao dímero com perda de um radical metílico em m/z 345. O uso de plasma de N_2 resultou na mudança do pico base para m/z 347.

A fragmentação colisional induzida do íon TetMT resultou na conversão total ao íon trimetilestando, em m/z 165. O experimento MS^3 com a seqüência de m/z 183-165 resultou na conversão total ao íon de m/z 150, correspondente ao íon dimetilestanho que, por sua vez, foi totalmente convertido a metilestanho após fragmentação (m/z 135).

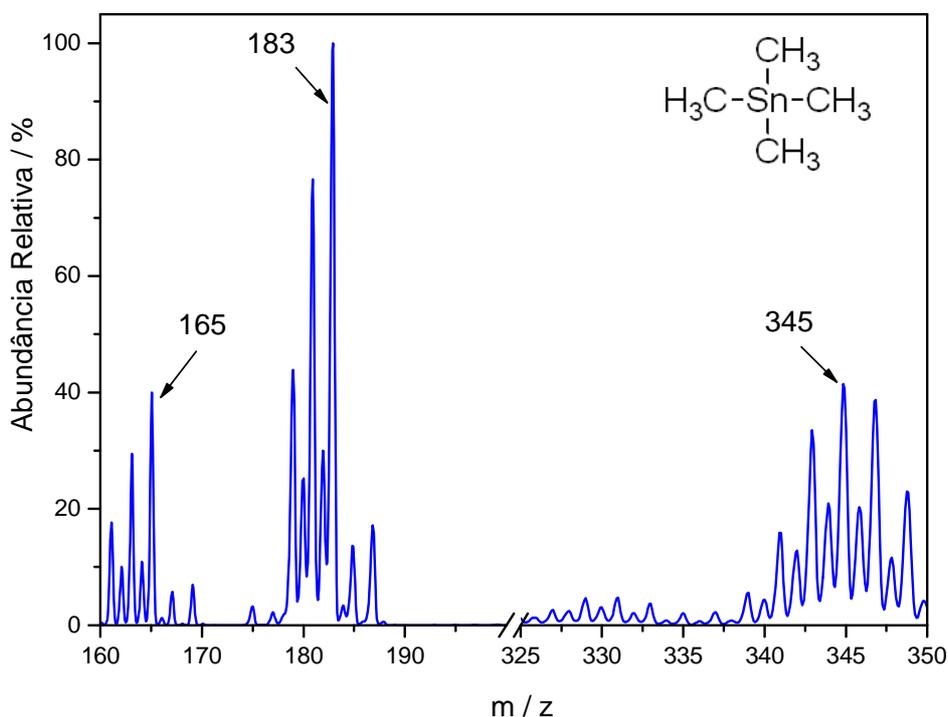


Figura 33. Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para TetMT com amostragem por *headspace* do composto puro.

6.6.2. Tetraetilestanho (TetET)

A amostragem por *headspace* de TetET puro (sólido) resultou em um espectro rico em sinais com distribuição característica de Sn, conforme mostrado na Fig. 34, utilizando He como gás do plasma. O pico base, em m/z 237, corresponde ao íon molecular protonado; outros picos intensos foram detectados em m/z 225 (trietilestanho hidratado), 207 (trietilestanho), 197

(dietilestanho hidratado protonado) e 179 (dietilestanho protonado), entre outros de menor intensidade. A ionização de uma série relativamente extensa de dímeros pôde ser igualmente detectada, essencialmente entre m/z 329 e 485. Com o uso de vazões baixas de He, o pico base foi deslocado para o dímero de TetET em m/z 471, embora esta alteração seja devida a uma redução na intensidade do sinal do íon molecular, não implicando, necessariamente, em um aumento na população da espécie dimérica. O uso de N_2 como gás do DART, como demonstrado para outros compostos, favorece a detecção de espécies diméricas, uma vez que a fragmentação em fase vapor é significativamente reduzida.

A fragmentação induzida dos dímeros de razão m/z superior a 350 resulta na perda de uma série de radicais etílicos, e recombinações em fase gasosa foram freqüentemente observados.

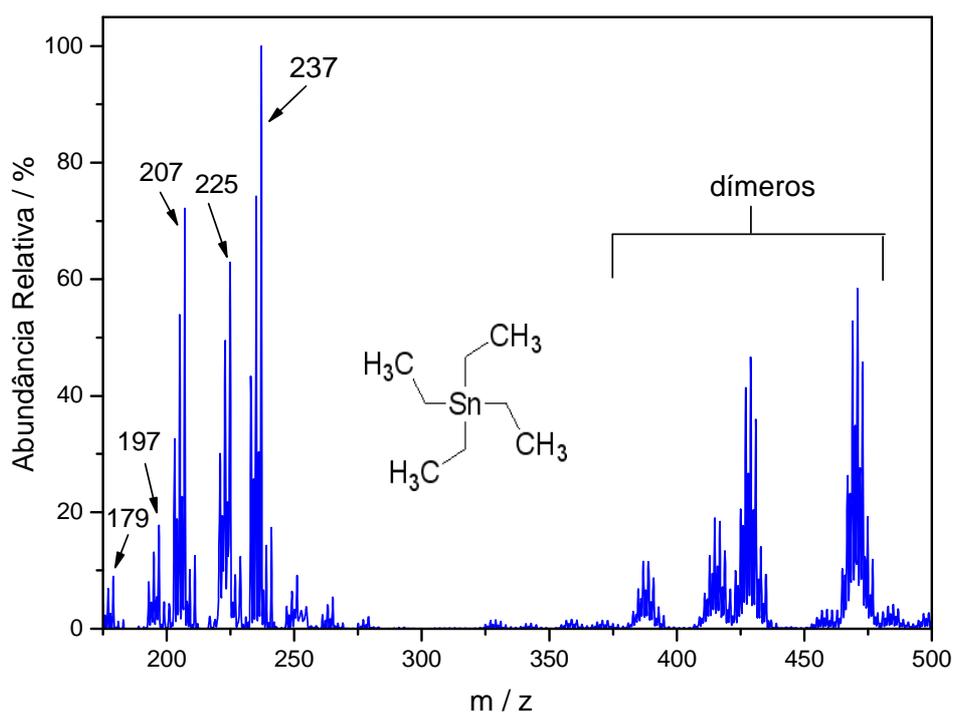


Figura 34. Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para TetET com amostragem por *headspace* do composto puro.

6.6.3. Compostos propílicos de estanho

Tri-n-propilestanho (TriPT) e tetra-n-propilestanho (TetPT) foram detectados utilizando amostragem por *headspace* dos compostos puros de soluções preparadas em tolueno.

Um espectro típico obtido para uma solução 20% v/v de TriPT em tolueno é mostrado na Fig. 35a. O pico base, obtido utilizando He como gás do plasma, é representado pelo íon molecular em m/z 249. Outros sinais intensos em m/z 267 e 309, correspondentes ao íon molecular hidratado e ao TetPT hidratado, respectivamente, foram detectados. A fragmentação colisional induzida do íon em m/z 309 resultou no espectro mostrado na Fig. 35b, com perda de água e de um radical propílico (m/z 249 – TriPT) e do radical propílico somente (m/z 267).

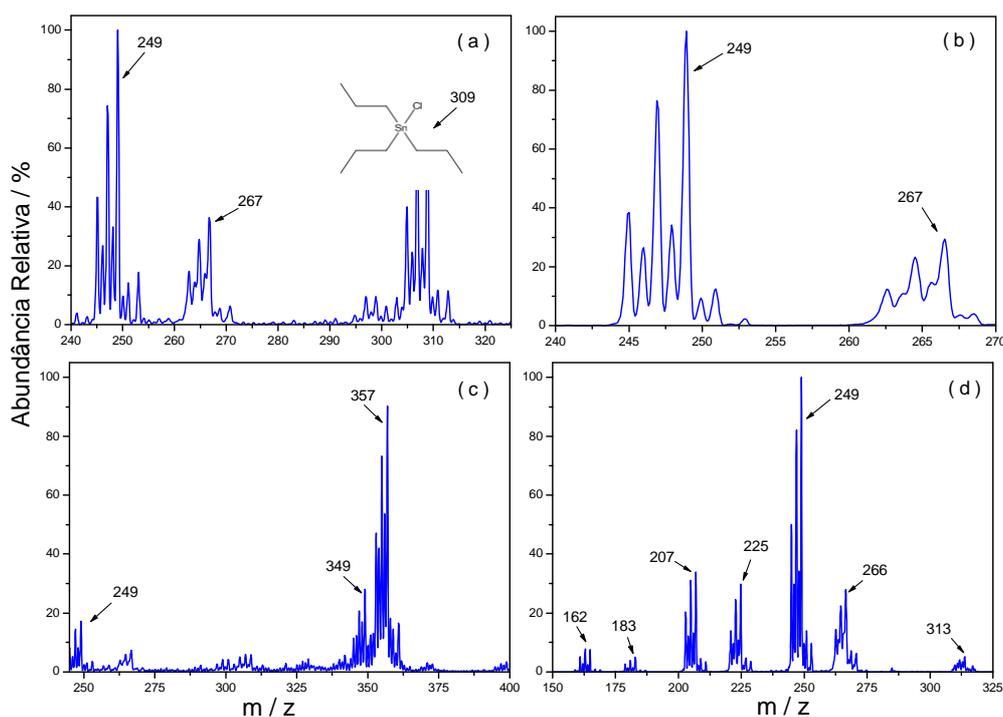


Figura 35. Espectro de íons positivos obtido por DART-MS para TriPT com amostragem por *headspace* de solução 20% v/v em tolueno: (a) usando He como gás do plasma; (b) espectro MS-MS para íon m/z 309; (c) usando N₂ como gás do plasma; (d) espectro MS-MS para íon m/z 357.

Plasma de N_2 também foi utilizado para produzir íons purgados da solução de TriPT. Neste caso, picos em m/z 249 e 349 foram detectados, com pico base em m/z 357, como mostra a Fig. 35c, que aparentemente corresponde a um derivado propílico de Sn altamente hidratado. A fragmentação deste íon resultou no espectro mostrado na Fig. 35d, com picos correspondentes à perda de radicais propílicos e moléculas hidratadas e protonadas.

A amostragem por *headspace* de TriPT puro não gerou espectros significativamente diferentes dos obtidos para TriPT em solução de tolueno.

Tetra-*n*-propilestanho foi inicialmente detectado por amostragem em *headspace* do líquido puro. Hélio foi selecionado como gás do plasma em DART, por produzir sinais de maior intensidade quando comparado a N_2 . O espectro típico obtido para TetPT é mostrado na Fig. 36. O pico base, em m/z 225, corresponde ao íon dipropilestanho hidratado. Um sinal em m/z 445, com distribuição isotópica complexa, característica de espécies diméricas de Sn, foi detectado, e a intensidade do pico nesta razão m/z específica mostrou-se particularmente elevada com uso de plasma de N_2 , o que concorda com observações anteriores. Diversos outros picos correspondentes a compostos de Sn menos substituídos foram também detectados entre m/z 150 e 225, de acordo com a Fig. 36.

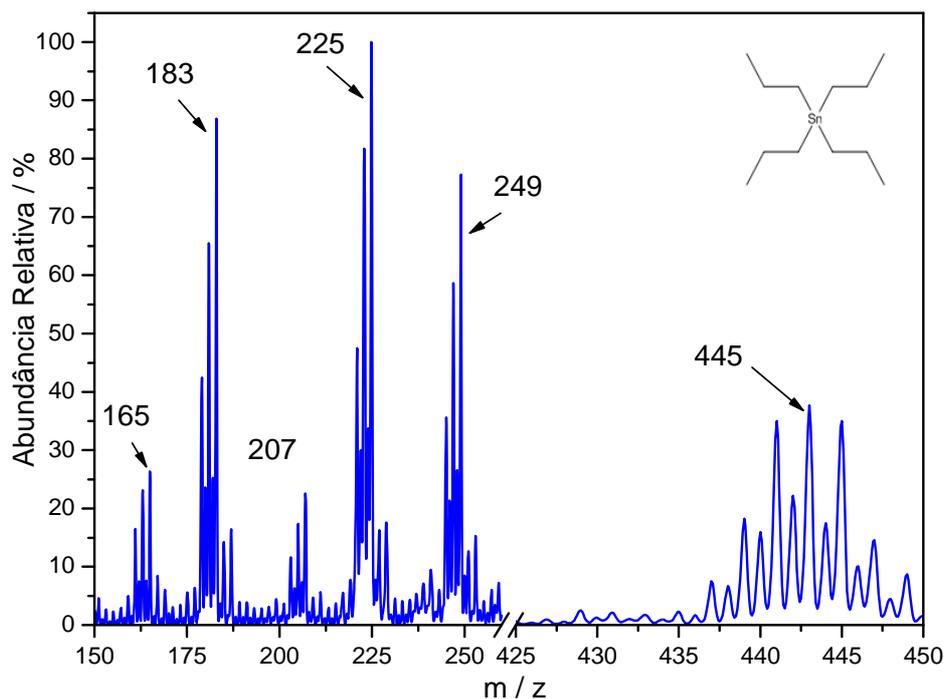


Figura 36. Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para TetPT com amostragem por *headspace* do composto puro.

Soluções de TetPT preparadas em tolueno foram igualmente analisadas utilizando amostragem por *headspace*; espectros de fragmentação são mostrados na Fig. 37.

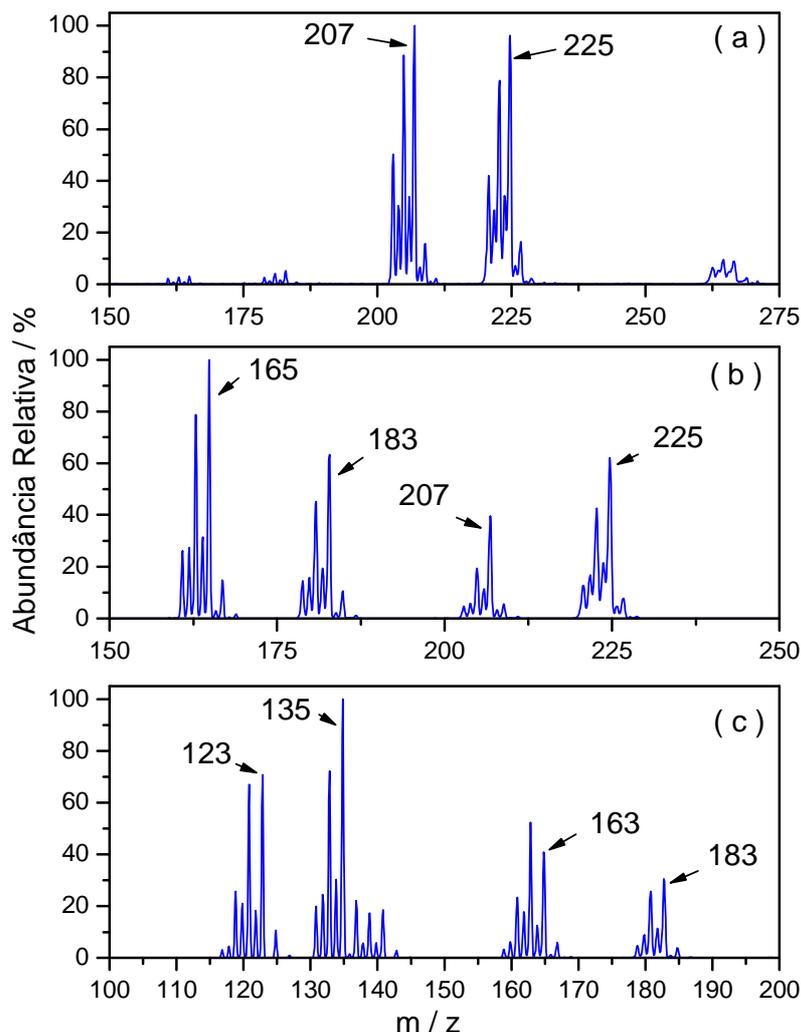


Figura 37. Espectros obtidos por experimentos de fragmentação colisional induzida do íon m/z 249 (TriPT) obtido por DART-MS com plasma de He para TetPT com amostragem por *headspace* de solução 20% v/v em tolueno: (a) MS-MS; (b) MS³ a partir dos íons m/z 249 e 207; (c) MS⁴ a partir dos íons m/z 249, 207 e 165.

Apenas dois picos com intensidades elevadas foram detectados, em m/z 249 (TriPT) e 267 (TriPT hidratado). A fragmentação induzida do pico base em m/z 249 resultou principalmente nos picos de m/z 207, atribuído a dipropilestanho protonado, e m/z 225, correspondente ao íon protonado de dipropilestanho hidratado (Fig. 37a). Fragmentação adicional (experimentos MSⁿ, mostrados nas Figs. 37b e 37c), resultou na detecção de diversos derivados propílicos de estanho, e mesmo na detecção do íon Sn⁺, que foi identificado como produto da fragmentação de propilestanho (Fig. 37c). Deve-

se enfatizar que o íon molecular de TetPT não pôde ser detectado em nenhum dos experimentos. Entretanto, o íon TetPT foi detectado na investigação envolvendo TriPT, o que é um indício de que a recombinação em fase vapor possa ser, de alguma forma, facilitada quando a espécie original (TriPT) possui ligação iônica dissociável.

6.6.4. Compostos butílicos de estanho

Os compostos butílicos de estanho possuem grande interesse comercial e, por conseqüência, ambiental, uma vez que suas diversas aplicações são responsáveis pela dispersão no meio ambiente. Toda a série de derivados n-butílicos de estanho foi investigada, utilizando diferentes procedimentos de amostragem.

6.6.4.1. Amostragem direta com algodão

Mono, di e tri-n-butilestanho foram detectados pela exposição ao plasma gerado pelo DART de um algodão contendo solução $1,0 \text{ g L}^{-1}$ dos compostos individuais em metanol.

Mono-n-butilestanho (MBT) gerou sinais de baixa intensidade que puderam ser detectados apenas como íons negativos, conforme mostrado na Fig. 38. Os picos de maior intensidade, em m/z 225 e 317, podem ser atribuídos às espécies cloradas $(\text{SnCl}_3)^-$ e $(\text{BuSnCl}_4)^-$, respectivamente.

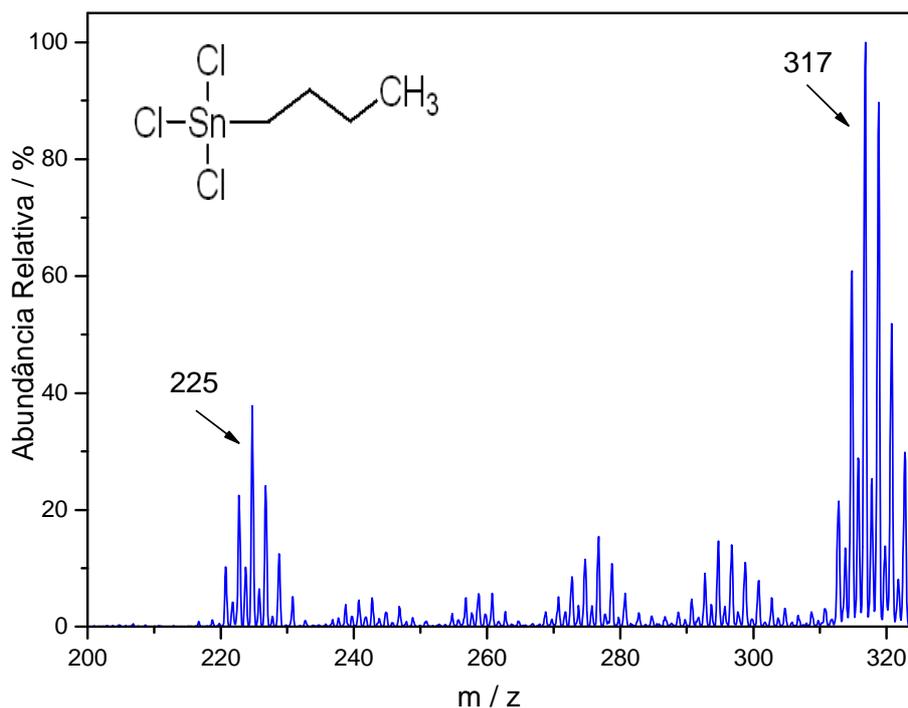


Figura 38. Espectro de íons negativos obtido por DART-MS com plasma de He para MBT com amostragem direta de solução 1 g L⁻¹ em metanol.

A análise de uma solução de di-n-butilestanho (DBT) em metanol resultou em picos para íons positivos de elevada intensidade especialmente em m/z 301 (cloreto de DBT solvatado por metanol) e 353 (tributilestanho metilado solvatado), com mostra a Fig. 39a. Íons negativos também foram detectados, como mostrado na Fig. 39b, particularmente em m/z 225 (SnCl₃⁻), 247 (BuSnCl₂⁻) e 339 (Bu₂SnCl₃⁻). Picos de intensidades mais elevadas foram detectados no modo de íons negativos com solução de DBT dissolvido em tolueno, embora os picos de maior intensidade tenham permanecido essencialmente os mesmos em relação aos detectados em solução em metanol.

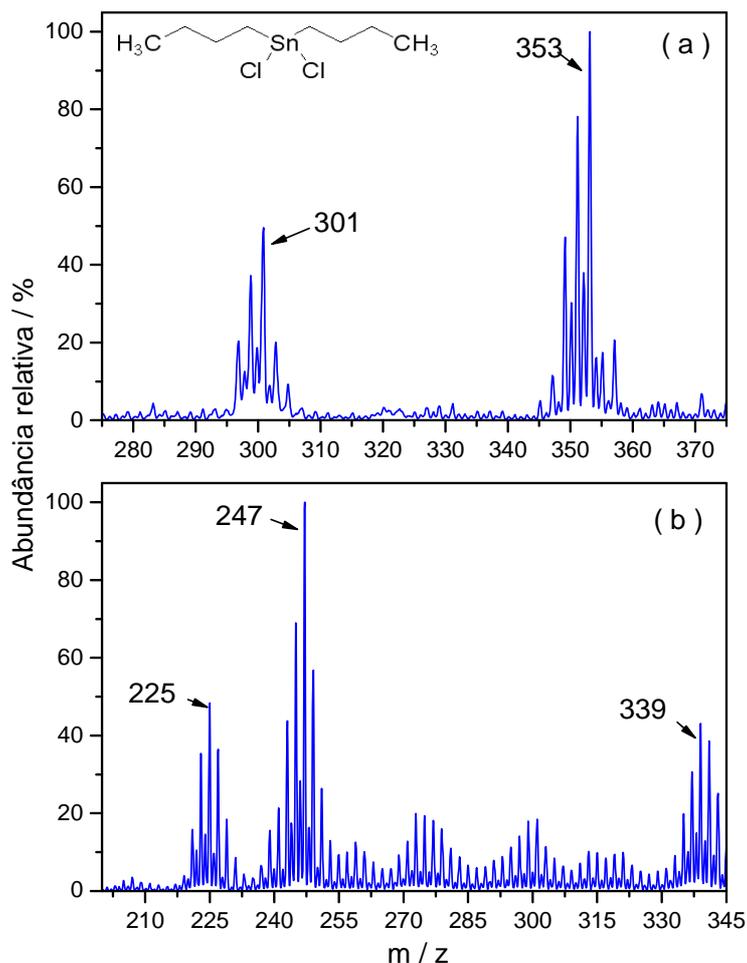


Figura 39. Espectro obtido por DART-MS com plasma de He para amostragem direta de solução de DBT em metanol: (a) espectro de íons positivos e (b) espectro de íons negativos.

Como íon positivo, o íon molecular de tri-n-butilestanho (TriBT) pôde ser prontamente detectado em m/z 291, a partir de solução em metanol, bem como o dímero solvatado em m/z 614. Um espectro típico obtido sob estas condições encontra-se na Fig. 40a. Íons negativos foram detectados com baixa intensidade. Uma solução de TriBT em tolueno também foi empregada na investigação, e o espectro resultante é mostrado na Fig. 40b. O mesmo sinal correspondente ao íon molecular pôde ser detectado em m/z 291, embora com um pronunciado aumento na sensibilidade, quando comparado à solução em metanol.

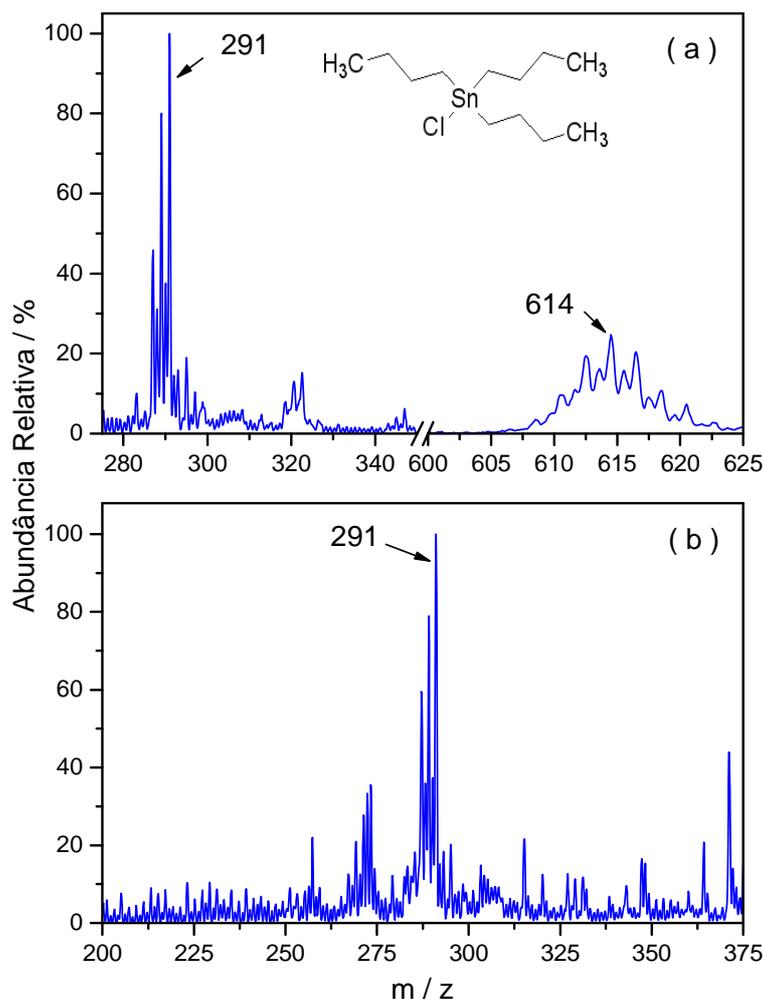


Figura 40. Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para TriBT com amostragem direta de solução 1 g L⁻¹ em: (a) metanol e (b) tolueno.

A análise de solução contendo tetra-n-butilestanho (TetBT) não resultou em sinais com padrão isotópico característico de Sn.

6.6.4.2. Amostragem por *headspace*

A amostragem por *headspace* de derivados butilados de Sn foi realizada utilizando compostos puros e soluções preparadas em tolueno.

Sinais característicos para MBT puro, expostos na Fig. 41, só foram detectados utilizando plasma de He. O pico base em m/z 265 corresponde ao dicloreto hidratado de MBT. Outros picos com padrão isotópico complexo,

característico de espécies cloradas de Sn, foram detectados em m/z 287, 305, 320 e 377. Sinais de baixa intensidade para SnCl^+ e SnCl^+ hidratado foram detectados em m/z 155 e 173, respectivamente.

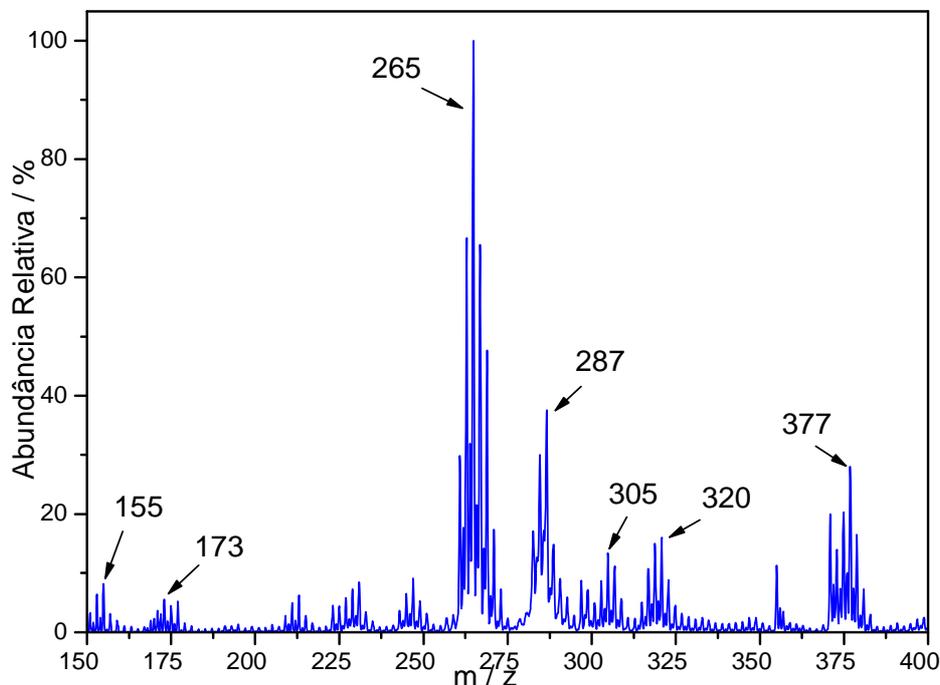


Figura 41. Espectro de íons positivos obtido por DART-MS com plasma de He para MBT com amostragem por *headspace* do composto puro.

A primeira tentativa de detectar MBT em solução foi conduzida utilizando metanol como solvente. A exemplo do observado com MeHg, nenhum sinal pôde ser prontamente observado, o que, novamente, pode ser atribuído à dissociação e/ou diluição na fase vapor. Acetona também foi utilizada como solvente para o preparo de soluções de MBT, mas o resultado foi semelhante. Uma observação interessante consiste no aspecto visual que a solução de MBT em acetona adquire com o passar de alguns dias, já que a solução deixa de ser translúcida para adquirir uma coloração marrom. Este é, possivelmente, um indício da forte interação do MBT com acetona, e da possível formação de *clusters*, já que os estudos com MS mostraram a tendência dos compostos butilados de Sn em agregarem-se. Tolueno foi finalmente utilizado como solvente para MBT, resultando no espectro de íons negativos mostrado na Fig. 42a.

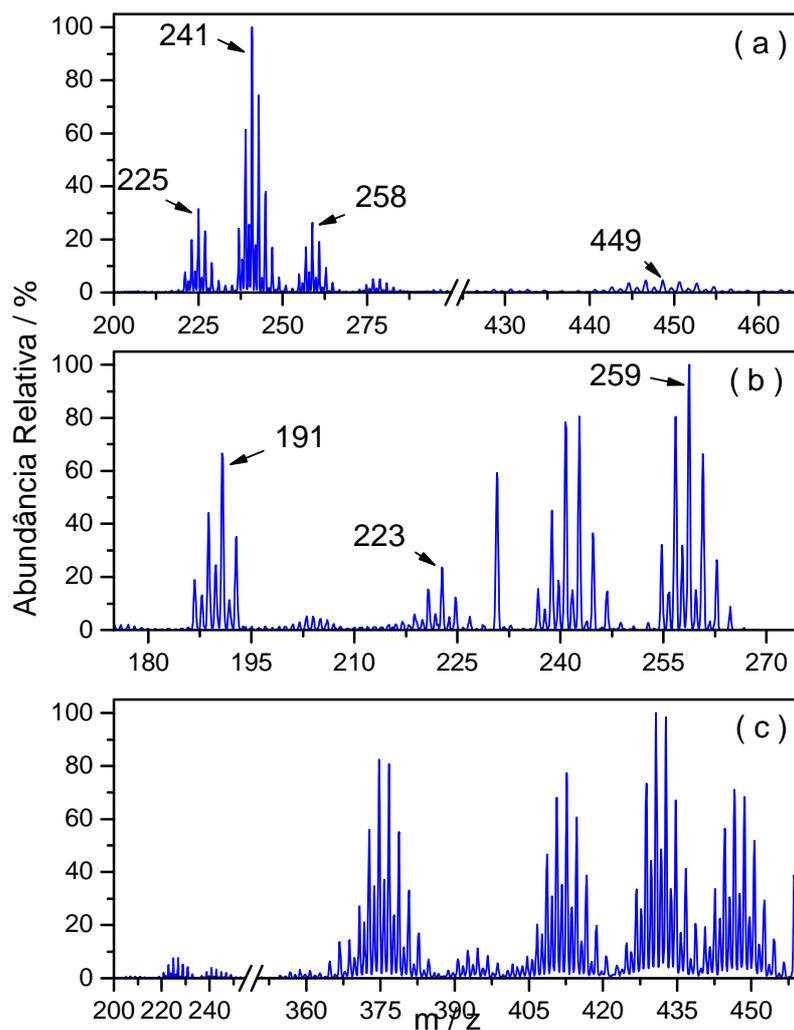


Figura 42. Espectros de íons negativos obtidos por DART-MS com plasma de He para MBT com amostragem por *headspace* de solução em tolueno: (a) espectro completo; (b) espectro MS-MS resultante da fragmentação induzida do íon m/z 241; (c) espectro MS-MS resultante da fragmentação induzida do íon m/z 449.

A Fig. 44a mostra três picos de elevada intensidade detectados a partir da solução de MBT, em m/z 225 (perda de próton por cloreto estano diidratado), 241 e 258. Uma espécie dimérica foi também detectada em m/z 449. Uma tentativa de identificar o sinal em m/z 241 foi conduzida utilizando fragmentação induzida. O espectro MS-MS, na Fig. 42b, permitiu observar picos em m/z 191, sugerindo perda de oxigênio e cloro, e em m/z 223, sugerindo perda de uma molécula de água. O pico em m/z 259 resulta da reação de recombinação com água no *ion trap*. Com base nestes dados,

parece plausível a hipótese de o sinal em m/z 241 corresponder a $[\text{Sn}(\text{OCl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ ou, mais provavelmente, $(\text{SnO}_2 \cdot 2\text{Cl})^-$. O pico originalmente detectado em m/z 259 seria, desta forma, decorrente da presença do íon $(\text{SnO}_2 \cdot 2\text{Cl})^-$ diidratado (de fato, a fragmentação do íon em m/z 259 gera o íon m/z 241 como único produto). A fragmentação induzida do íon com m/z 449 gerou uma série de sinais que sugerem a perda de moléculas de água e íons cloreto, como mostrado na Fig. 42c, sugerindo tratar-se de um dímero de cloreto estanoso altamente hidratado. Todas estas constatações sugerem que MBT é completamente solvatado quando dissolvido em tolueno, gerando apenas derivados clorados que podem ser detectados no *headspace*.

A análise por *headspace* do sólido puro de DBT não forneceu sinais atribuíveis à presença de compostos de Sn. Sinais para DBT também não puderam ser detectados a partir de solução $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em metanol. Como uma tentativa de promover a vaporização de DBT na forma de cloreto e inibir a dissociação em fase condensada, a solução de metanol foi saturada com NaCl, mas nenhum sinal pôde ser detectado, mesmo após aquecimento a cerca de $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Sinais característicos só puderam ser identificados com sucesso a partir de uma solução de DBT em tolueno, pelo monitoramento de íons negativos e utilizando He como gás do plasma na fonte DART. Um espectro típico obtido sob essas condições é mostrado na Fig. 43. Sinais característicos em m/z 223 $(\text{SnO} \cdot 2\text{Cl})^-$, 247 $(\text{BuSn} \cdot 2\text{Cl})^-$ e 281 $(\text{BuSnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{BuSn} \cdot 3\text{Cl})^-$ foram detectados. Com vazões reduzidas de He, sinais de baixa intensidade em m/z 207 foram também detectados, e o pico base passou a ser o sinal em m/z 281. A fragmentação induzida do pico em m/z 247 mostrou perda do radical butila, gerando SnCl_2^- em m/z 190. A fragmentação colisional induzida do íon em m/z 281 resultou em um pico em m/z 263, resultante da desidratação, e a fragmentação adicional do íon em m/z 263 resultou em um pico em m/z 207, correspondente à perda de um radical butílico e, portanto, sugerindo a formação de $(\text{BuSnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})^-$ em vez de $(\text{BuSnCl}_3)^-$ em m/z 281. Sinais para íon molecular de DBT ou para espécies com grau de substituição mais elevado não foram detectados.

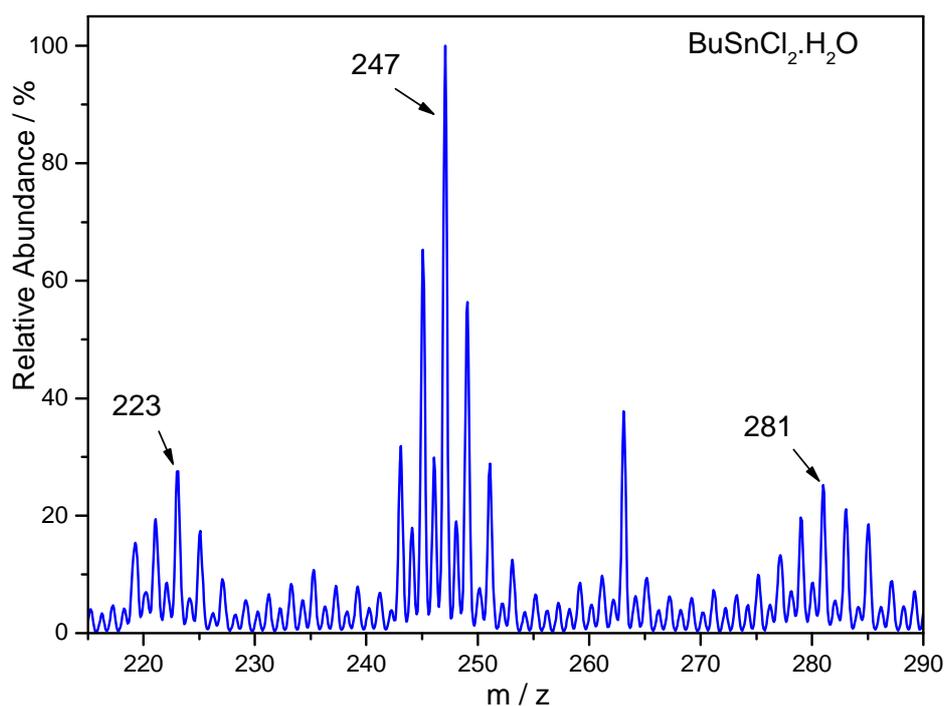


Figura 43. Espectro de íons negativos obtido por DART-MS com plasma de He para DBT com amostragem por *headspace* de solução $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em tolueno.

A amostragem por *headspace* de TriBT puro resultou no espectro exposto na Fig. 44a, com a presença do pico correspondente ao íon molecular em m/z 291. Sinais de baixa intensidade puderam ser detectados apenas com uso de N_2 como gás da fonte DART. Quando dissolvido em tolueno, o plasma de He produziu sinais com intensidade uma ordem de magnitude superior aos produzidos com N_2 , particularmente em m/z 291. Picos de baixa intensidade foram também detectados em m/z 399 e 412, conforme mostrado na Fig. 44b.

A fragmentação induzida do íon em m/z 291 gerou como principal fragmento o íon DBT em m/z 235, resultante da perda de um radical butila. Com o aumento da energia colisional, a conversão de TriBT a DBT foi total. O espectro MS^3 resultante da fragmentação sucessiva dos íons m/z 291 e 235 forneceu como um dos fragmentos o íon MBT, em m/z 179. A fragmentação subsequente (MS^4) forneceu como pico base o íon protonado Sn^+ , em m/z 121.

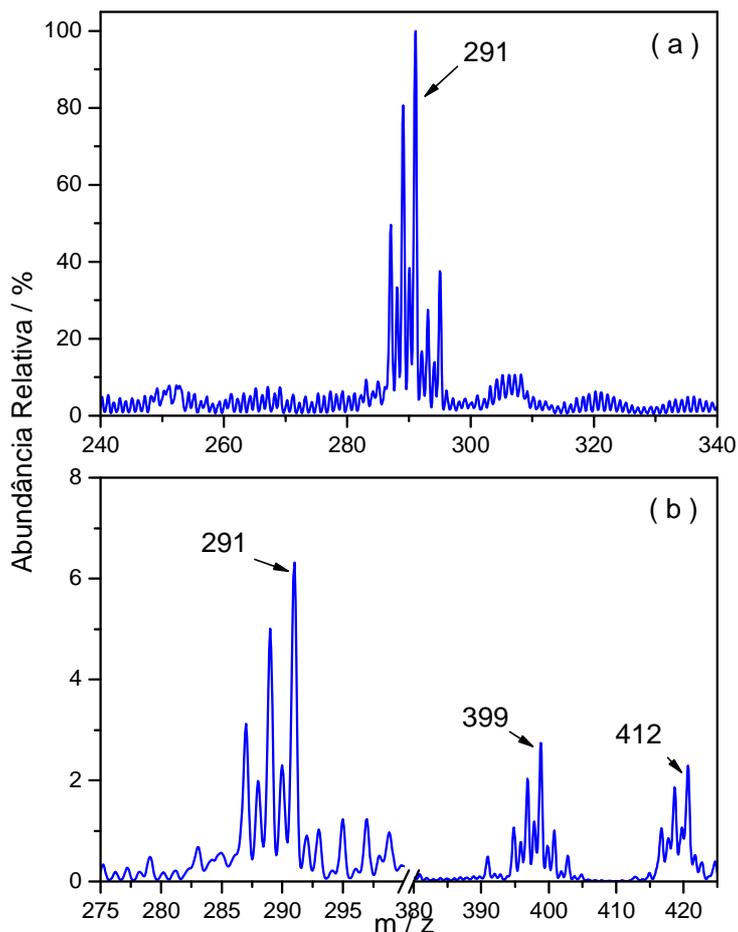


Figura 44. Espectros de íons positivos obtidos por DART-MS para TriBT com amostragem por *headspace*: (a) composto puro, com plasma de N_2 e (b) solução $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em tolueno com plasma de He.

A amostragem por *headspace* de TetBT puro não permitiu a identificação de sinais característicos. Como solução em tolueno, um pico característico em m/z 291 foi detectado, correspondente ao íon molecular de TriBT. Um pico de baixa intensidade em m/z 399 foi também detectado. Um espectro típico obtido sob estas condições encontra-se exposto na Fig. 45.

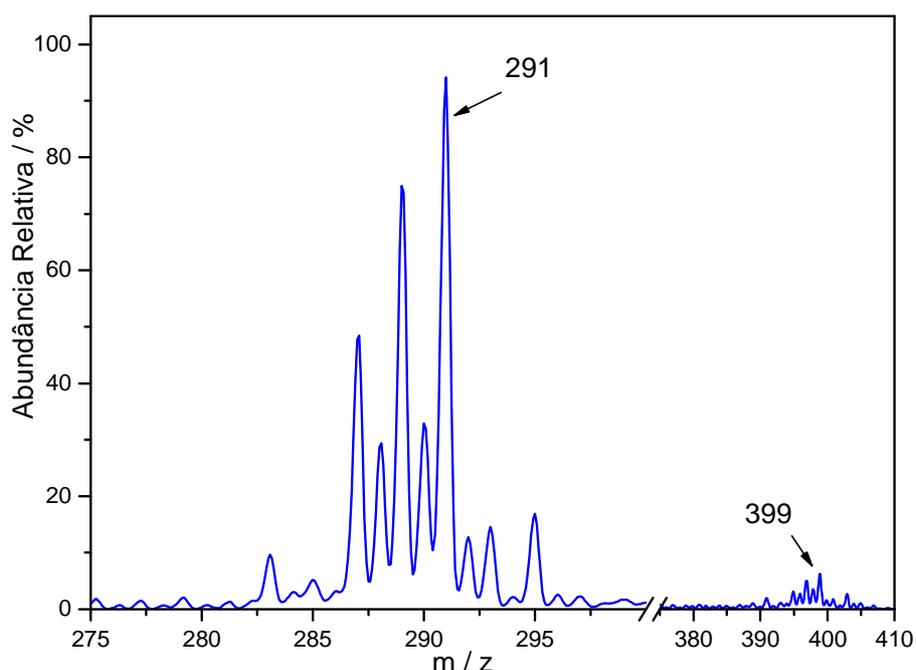


Figura 45. Espectro de íons positivos obtido por DART-MS para TetBT com plasma de He e amostragem por *headspace* de solução 1,0 g L⁻¹ em tolueno.

6.7. Avaliação dos parâmetros operacionais da fonte DART

A amostragem por *headspace* dos compostos organometálicos permitiu a obtenção de sinais temporalmente estáveis por períodos de diversos minutos. Desta forma, pela primeira vez foi possível avaliar o efeito da variação dos parâmetros operacionais da fonte DART sobre os sinais de alguns dos compostos organometálicos investigados. Os resultados serão descritos sistematicamente a seguir.

6.7.1. Efeito da vazão de gás do plasma em DART

A avaliação dos parâmetros operacionais da fonte DART procedeu após a seleção criteriosa do gás do plasma. Em alguns casos (TriMT e TetET), plasma de N₂ foi intencionalmente utilizado para induzir a formação de dímeros, com o intuito de avaliar o comportamento dos mesmo frente a

alterações nos parâmetros operacionais da fonte DART. Em todos os procedimentos investigativos relatados a seguir, foi monitorado o sinal para o íon molecular do composto em análise, ou do pico base correspondente. Apenas duas exceções, TriMT e TetET, puderam ser constatadas, já que para esses compostos o sinal do dímero correspondente foi igualmente (e simultaneamente) monitorado.

A avaliação inicial considerou o efeito da vazão do gás no sinal obtido para uma série de compostos monoméricos e diméricos. Os resultados são mostrados na Fig. 46.

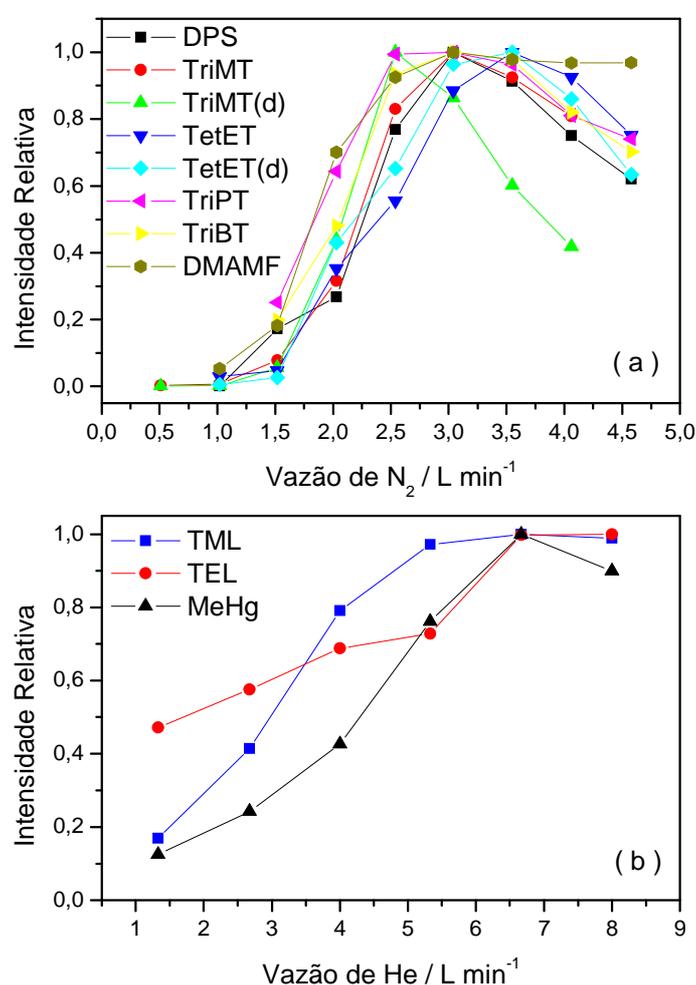


Figura 46. Efeito da vazão do gás do plasma na fonte DART sobre a intensidade de sinal para compostos organometálicos utilizando: (a) N₂ ou (b) He. Na legenda, “(d)” representa o sinal para a espécie dimérica correspondente ao composto organometálico em análise. Demais condições descritas no texto.

A intensidade máxima obtida para a maioria dos compostos em função de diferentes vazões de N_2 encontra-se na faixa compreendida entre 2,5 e 3,5 $L\ min^{-1}$, como mostra a Fig. 46a. A intensidade do dímero de TriMT é máxima em vazão inferior à ótima para o íon molecular, o que sugere que vazões superiores de gás induzem mais eficientemente a fragmentação. Este fato pode ser ao menos parcialmente explicado pela maior população de espécies ativas no gás, como íons, elétrons e espécies metaestáveis, com vazões altas, promovendo dissociação colisional mais eficiente. A espécie dimérica derivada de TetET, entretanto, não apresentou discrepância semelhante em relação ao íon molecular, uma vez que a intensidade máxima de sinal para as duas espécies foi obtida com vazão de N_2 de 3,5 $L\ min^{-1}$. É possível que o maior volume do radical etila requeira um processo de fragmentação mais energético, de modo que o dímero torna-se menos suscetível à fragmentação pela simples alteração na vazão do gás.

Os três compostos investigados, MeHg, TML e TEL, utilizando plasma de He apresentaram comportamentos consideravelmente semelhantes frente à mudança na vazão de gás na faixa compreendida entre 1,3 e 8,0 $L\ min^{-1}$, conforme exposto na Fig. 46b. Vazões inferiores a 6,5 $L\ min^{-1}$ mostraram-se menos eficientes para promover a ionização das espécies analisadas, o que está possivelmente relacionado também ao processo de dissociação. Ressalta-se que MeHg e TML foram analisados como seus respectivos cloretos, e é possível que ocorra dissociação em fase vapor, induzida pelo gás da fonte DART. Assim, uma maior vazão deve induzir de maneira mais eficiente a dissociação e, por conseqüência, a ionização dos compostos investigados.

A contagem iônica total (TIC) foi monitorada para ambos os gases do plasma, usualmente na faixa compreendida entre 100 e 400 u.m.a. O intuito foi verificar a possível correlação entre a redução de intensidade de uma das espécies e o aumento de outra, como, por exemplo, a fragmentação de dímeros gerando maior concentração de compostos monoméricos, o que manteria a TIC aproximadamente constante com a variação do parâmetro estudado. Entretanto, observou-se que a TIC acompanhou o perfil das curvas correspondentes a espécies individuais, o que indica que a interconversão, se houver, é negligenciável, e que o efeito é, de fato, relacionado à maior ou

menor eficiência de ionização para compostos individuais, afetando a todos de maneira aproximadamente semelhante.

6.7.2. Efeito da temperatura do gás do plasma

O efeito de temperatura nominal nas intensidades de sinais foi avaliada, e os resultados são mostrados na Fig. 47.

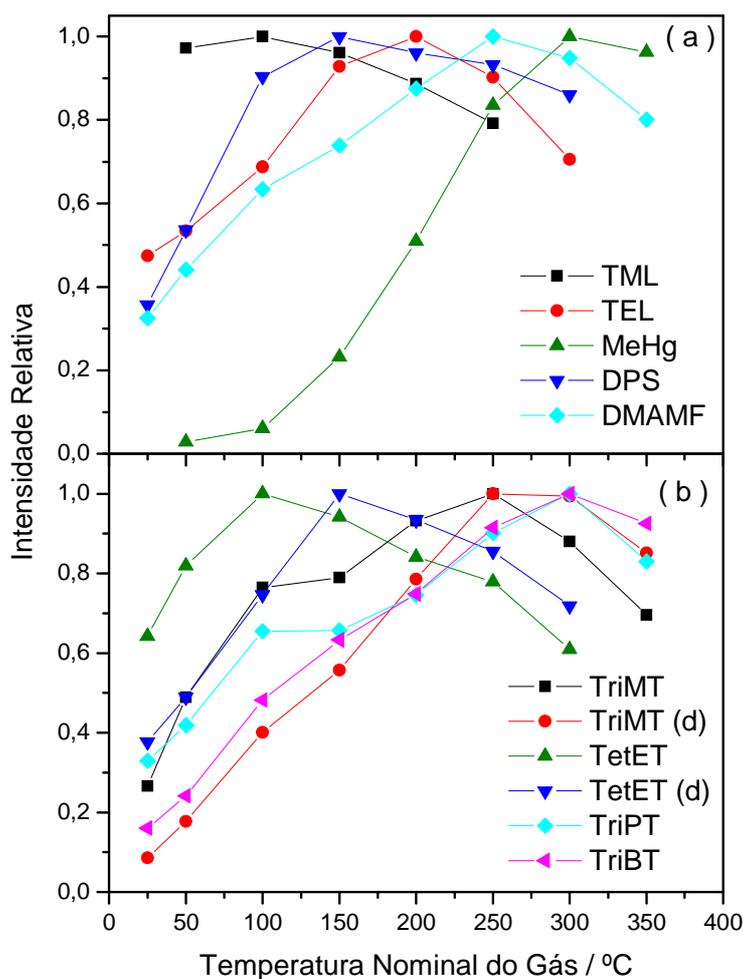


Figura 47. Efeito da temperatura do gás do plasma sobre a intensidade de sinal para (a) compostos organometálicos de Fe, Hg, Se, e Pb (b) organometálicos de Sn. Na legenda, “(d)” representa o sinal para a espécie dimérica correspondente ao composto organometálico em análise. Demais condições descritas no texto.

A temperatura do gás é um parâmetro de alta relevância, uma vez que irá contribuir, entre outros, para a energia cinética das espécies do plasma responsáveis pela ionização e dissociação dos compostos organometálicos.

Estima-se, entretanto, que a ionização térmica possa ser também efetiva a maioria dos compostos investigados, uma vez que a variação de energia cinética é relativamente pequena com a variação de temperatura, particularmente quando considera-se no processo a energia de ionização para as espécies investigadas. Para os organometálicos de Fe, Hg, Pb e Se, temperaturas distintas para intensidades máximas sugerem potenciais de ionização igualmente distintos e distantes. Aparentemente, TML é o composto mais facilmente ionizável, uma vez que a temperatura de 100 °C foi suficiente para obter intensidade máxima de sinal. Por sua vez, MeHg, cujo potencial de ionização é notoriamente alto, necessitou de 300 °C para que a intensidade máxima fosse atingida, como mostra a Fig. 47a. Para os organometálicos de Sn, temperaturas do gás entre 250 °C e 300 °C mostraram-se suficientes para promover sinal máximo para a maioria dos compostos, conforme mostrado na Fig. 47b. As únicas exceções visíveis foram provenientes do TetET. Neste caso, monômeros e dímeros puderam ser mais eficientemente ionizados em temperaturas inferiores a 200 °C. Contrariando as expectativas, a temperatura ótima para ionização da espécie dimérica de TetET foi superior em 50 °C à observada para a espécie monomérica. Aparentemente, o efeito decorrente do potencial de ionização mais elevado do dímero sobrepõe-se à suposta fragmentação que é induzida em temperaturas mais elevadas. O mesmo não foi observado na comparação análoga relativa ao TriMT, no qual a intensidade máxima para ambas espécies foi observada para uma mesma temperatura (250 °C). Como observação geral, assume-se que temperaturas relativamente baixas possuem menor eficiência no processo de dissociação (quando aplicável) e ionização, ao passo que temperaturas elevadas devem, teoricamente, induzir a fragmentação em fase vapor, ocasionando perda de sinal para a espécie investigada. O monitoramento de TIC para as espécies investigadas apresentou o mesmo perfil de comportamento.

A temperatura nominal ajustada pelo *software* do instrumento corresponde à temperatura atingida pela câmara de aquecimento na fonte DART, que não é necessariamente refletida na temperatura do gás. Assim, com o intuito de determinar a temperatura mais próxima da temperatura real do gás do plasma em DART, um estudo foi realizado, posicionando um termopar do tipo cromel-alumel em frente à entrada do espectrômetro de massa e da

saída do gás DART, na exata posição de saída do capilar condutor da amostra carregada do *headspace*. Os resultados são mostrados na Fig. 48.

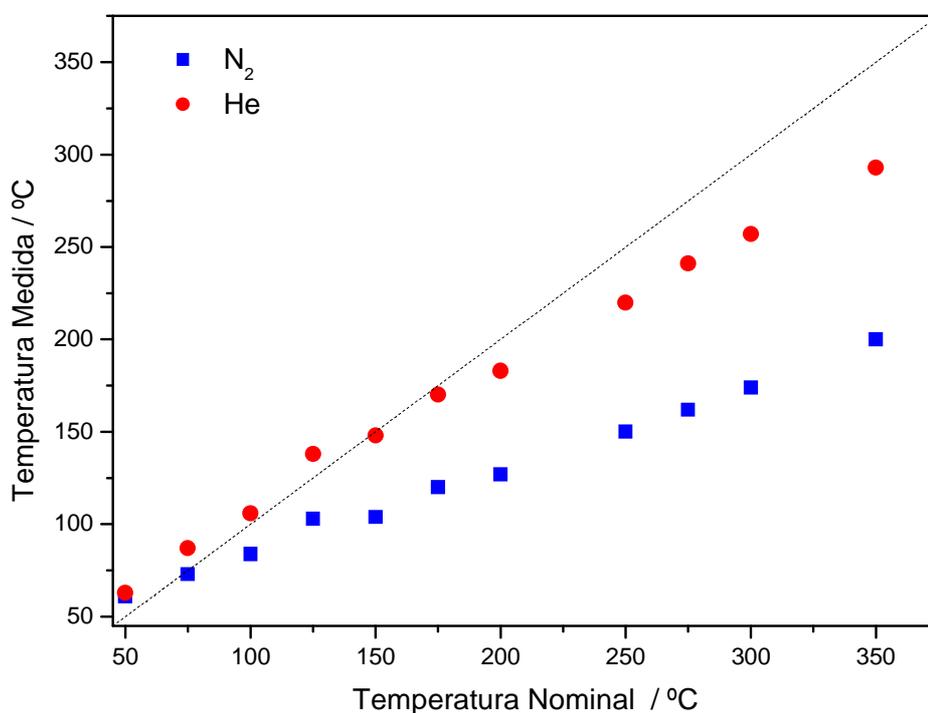


Figura 48. Temperatura real (medida) em função da temperatura ajustada do gás DART, determinada com auxílio de um termopar (He: 7,0 L min⁻¹; N₂: 3,5 L min⁻¹).

A Fig. 48 permite observar que, a partir de 175 °C para He e 100 °C para N₂, a temperatura real do gás distancia-se de maneira significativa da temperatura nominal ajustada via *software*. Em temperaturas superiores, como em 350 °C, foram observados desvios da ordem de 50 °C para He e 150 °C para N₂. Certamente, a temperatura ajustada da câmara de gás é proporcional ao tempo consumido para que o gás atinja a temperatura desejada, o que justifica os desvios consideráveis em temperaturas maiores, uma vez que não há tempo suficiente para que o gás atinja o equilíbrio térmico com o termopar. Embora a temperatura real (medida) seja diretamente afetada por parâmetros como vazão do gás (a temperatura aumenta com a redução da vazão, pelo motivo acima discutido) e distância efetiva do orifício de saída da fonte DART, estima-se que a temperatura apresentada seja a mais próxima da temperatura real do gás que colide contra as espécies presentes em fase vapor. A discrepância no comportamento de He e N₂ é justificável pela notória diferença

de condutividade térmica entre os dois gases (157 e 26 mW mK⁻¹ para He e N₂, respectivamente, a 300 K). As conseqüências deste comportamento não-ideal, entretanto, são contornáveis pela otimização do sistema para os compostos de interesse. Embora termopares não possam, a rigor, ser considerados ideais para determinação da temperatura de gases, acredita-se que a eventual diferença entre os valores obtidos e os valores reais não seja significativa, o que reforça-se pelo comportamento esperado que pôde ser observado, dada a diferença de condutividade térmica entre He e N₂.

6.7.3. Efeito da voltagem do eletrodo de descarga

O eletrodo de descarga, um dispositivo aciculiforme imerso na câmara de gás na fonte DART, é responsável por produzir as descargas elétricas que irão induzir a formação do plasma, que consistirá em uma mistura de íons, elétrons e espécies excitadas. Os resultados obtidos para a avaliação do efeito da variação do potencial do eletrodo de descarga nas intensidades de sinais para os diferentes compostos organometálicos estão expostos na Fig. 49.

Os resultados na Fig. 49 demonstram que as maiores intensidades de sinal são obtidas com a utilização de voltagem máxima no eletrodo de descarga. Este é um resultado esperado, uma vez que teoricamente o aumento na voltagem do eletrodo implica em uma formação de quantidades maiores de espécies iônicas e excitadas, que por sua vez são responsáveis pela ionização em fase vapor dos compostos sob análise. Assim, o aumento na eficiência de ionização deve acompanhar o aumento de voltagem do eletrodo de descarga, de acordo com o observado.

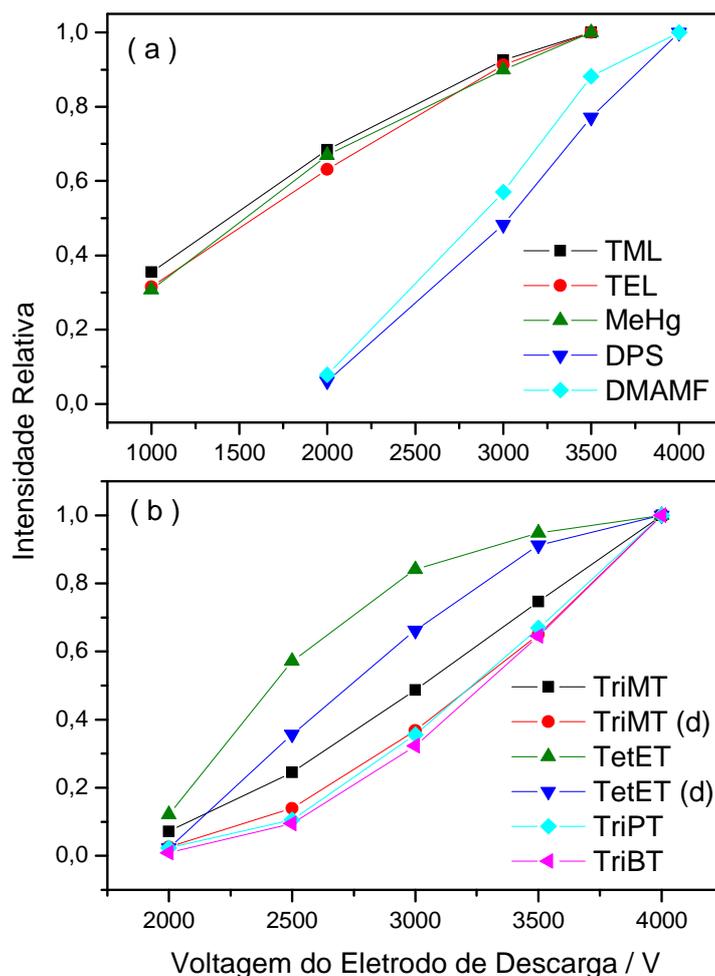


Figura 49. Efeito da voltagem do eletrodo de descarga sobre a intensidade de sinal para (a) compostos organometálicos de Fe, Hg, Se, e Pb (b) organometálicos de Sn. Na legenda, “(d)” representa o sinal para a espécie dimérica correspondente ao composto organometálico em análise. Demais condições descritas no texto.

6.7.4. Efeito da voltagem do eletrodo secundário

O eletrodo secundário sucede o eletrodo de descarga no interior da fonte DART, e situa-se em uma segunda câmara por onde flui o plasma. O eletrodo secundário possui a função de eliminar íons do fluxo de gás, segundo Cody *et al* [62]. O efeito da variação na voltagem do eletrodo secundário sobre a intensidade de sinal para a série de compostos organometálicos investigada é mostrado na Fig. 50.

Observa-se pelas curvas na Fig. 50 que a voltagem nominal do eletrodo secundário possui efeito negligenciável sobre a intensidade dos sinais para os diversos compostos investigados, na faixa compreendida entre -300 V e 0 V. Para voltagens positivas, observa-se o decréscimo significativo na intensidade de sinal para todos os compostos, exceto para MeHg, cuja diminuição de intensidade situou-se em torno de 5%. Se a função primordial do eletrodo secundário é, de fato, a remoção de íons, os resultados mostrados na Fig. 50 representam a primeira evidência que leva a crer que íons e elétrons desempenham função no processo de ionização em fase vapor. Esta constatação parece aplicável de maneira particular a íons de carga negativa e/ou elétrons, uma vez que a aplicação de potenciais positivos, que supostamente removeriam estas espécies, provoca o maior decréscimo relativo no sinal para a maioria dos compostos. Estima-se, com isso, que a participação destas espécies seja determinante no processo de ionização. Os resultados obtidos para o eletrodo em grade, mostrados a seguir, reforçarão esta hipótese. As únicas exceções são, aparentemente, MeHg, TEL e TML, para os quais a variação na voltagem do eletrodo secundário produziu pouco ou nenhum efeito na sensibilidade obtida para os íons correspondentes. Estima-se que o processo de ionização para os três compostos não seja dependente de partículas ou espécies portadoras de carga do plasma, o que justificaria os resultados observados.

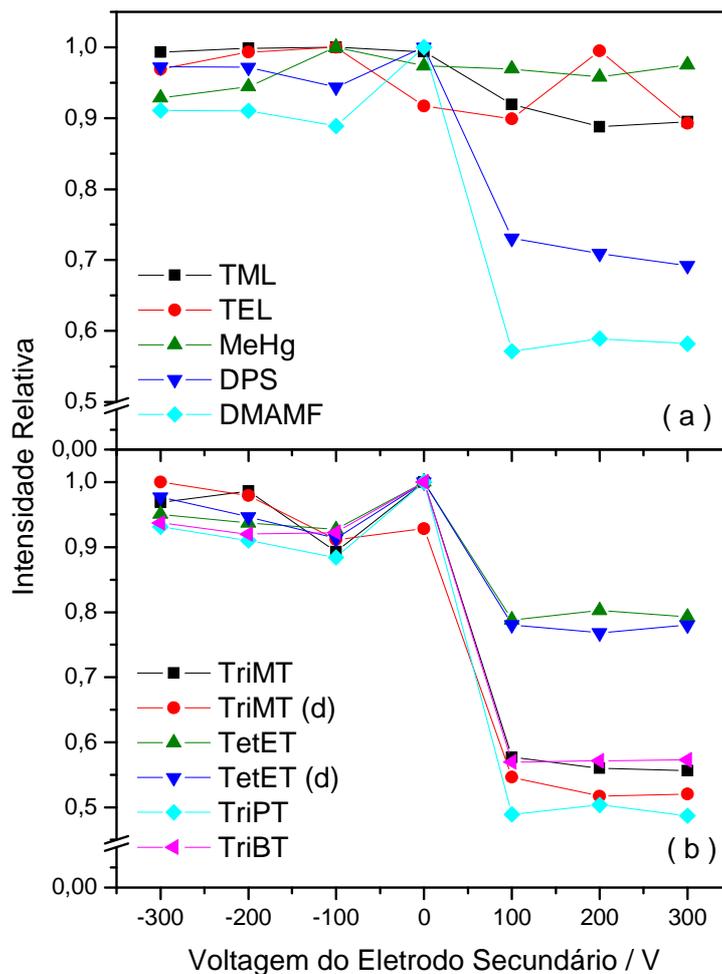


Figura 50. Efeito da voltagem do eletrodo secundário sobre a intensidade de sinal para (a) compostos organometálicos de Fe, Hg, Se, e Pb (b) organometálicos de Sn. Na legenda, “(d)” representa o sinal para a espécie dimérica correspondente ao composto organometálico em análise. Demais condições descritas no texto.

6.7.5. Efeito da voltagem do eletrodo em grade

O efeito da variação de voltagem do eletrodo em grade (“grid electrode”) sobre as intensidades relativas dos íons em estudo foi avaliado de maneira similar à descrita anteriormente para os demais eletrodos. Os resultados obtidos encontram-se expostos na Fig. 51.

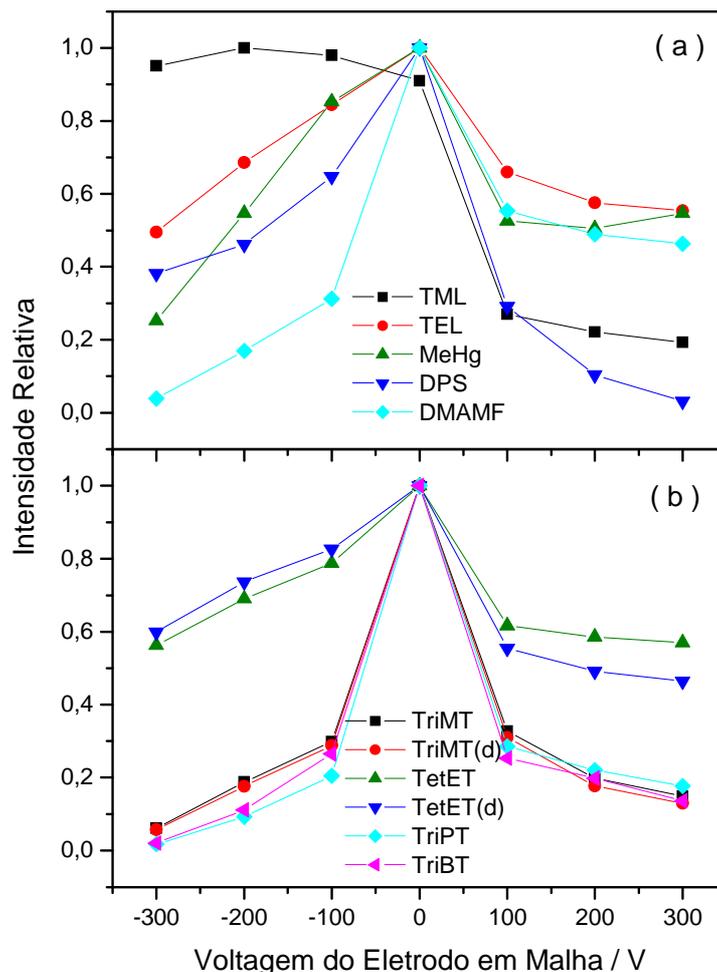


Figura 51. Efeito da voltagem do eletrodo em grade sobre a intensidade de sinal para (a) compostos organometálicos de Fe, Hg, Se, e Pb (b) organometálicos de Sn. Na legenda, “(d)” representa o sinal para a espécie dimérica correspondente ao composto organometálico em análise. Demais condições descritas no texto.

O eletrodo em grade encontra-se em um terceiro estágio dentro da fonte DART, após o sistema de aquecimento do gás, e imediatamente antes do orifício de saída do sistema. Este eletrodo possui função semelhante ao eletrodo secundário, que consiste em repelir íons e remover íons de polaridade oposta, prevenindo recombinação. Os resultados expostos na Fig. 51 mostram de maneira ainda mais contundente a suposta função desempenhada por íons e elétrons no processo de ionização. Com exceção de TML, o sinal iônico decresce de maneira significativa quando qualquer potencial, positivo ou negativo, é aplicado ao eletrodo. Embora este fato seja provavelmente insuficiente para propor diferenças mecânicas no processo de ionização

entre TML e os demais organometálicos, por exemplo, pode-se afirmar de modo geral que a remoção de íons do fluxo de gás é desaconselhável, e que o processo de ionização é função, como esperado, não apenas de espécies metaestáveis do gás utilizado no plasma, como também de suas respectivas espécies iônicas. Embora possa ser contestado o papel das espécies iônicas do plasma no processo de dessorção, assume-se, por hora, sua atuação fundamental no mecanismo de ionização, embora tenham sido utilizados apenas compostos organometálicos como modelo. Esta contestação, curiosamente, implica no fato que os benefícios advindos do uso do eletrodo secundário e do eletrodo em grade são questionáveis.

6.8. Testes de aplicação a amostras contendo compostos organometálicos

Diversas possibilidades distintas visaram à detecção de espécies derivadas de compostos organometálicos em amostras “reais”. O material de referência certificado de fígado de peixe (DOLT-4) foi o primeiro submetido à investigação, por possuir uma concentração de MeHg $1,33 \mu\text{g g}^{-1}$. Uma alíquota da amostra DOLT-4 foi inserida no interior de um frasco de vidro e aquecida até a temperatura de $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Os gases gerados no *headspace* foram conduzidos pelo N_2 utilizado como carreador até a entrada do espectrômetro de massas, em frente à saída de gás do DART. Este procedimento, no entanto, não permitiu detectar sinais com padrão isotópico característico de Hg, embora uma série de sinais com características similares a de ácidos graxos tenha sido detectada. É provável que a concentração de MeHg naturalmente presente na amostra esteja abaixo da capacidade de detecção do método.

O experimento seguinte consistiu na análise de um preservante de madeira com concentração nominal de TriBT de 0,075% m/m. A amostragem por *headspace* do produto puro, de uma solução 20% v/v em tolueno e mesmo a análise direta do material depositado em uma lamínula de vidro exposta ao gás do DART forneceram apenas sinais de intensidade baixa, aparentemente com a distribuição isotópica característica de Sn e, ao contrário do obtido para TriBT puro, apenas íons negativos foram detectados. Espectros típicos são mostrados na Fig. 52. Na Fig. 52a, obtida com o produto puro depositado em

lamínula de vidro, um pico discreto em m/z 359 pôde ser detectado, com possível atribuição a $[\text{Bu}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$. A Fig. 52b mostra o espectro produzido sob condições similares, com amostragem por *headspace* de solução em tolueno. Picos em m/z 235 e 433 são possivelmente associados ao DBT protonado e a uma molécula altamente solvatada contendo Sn.

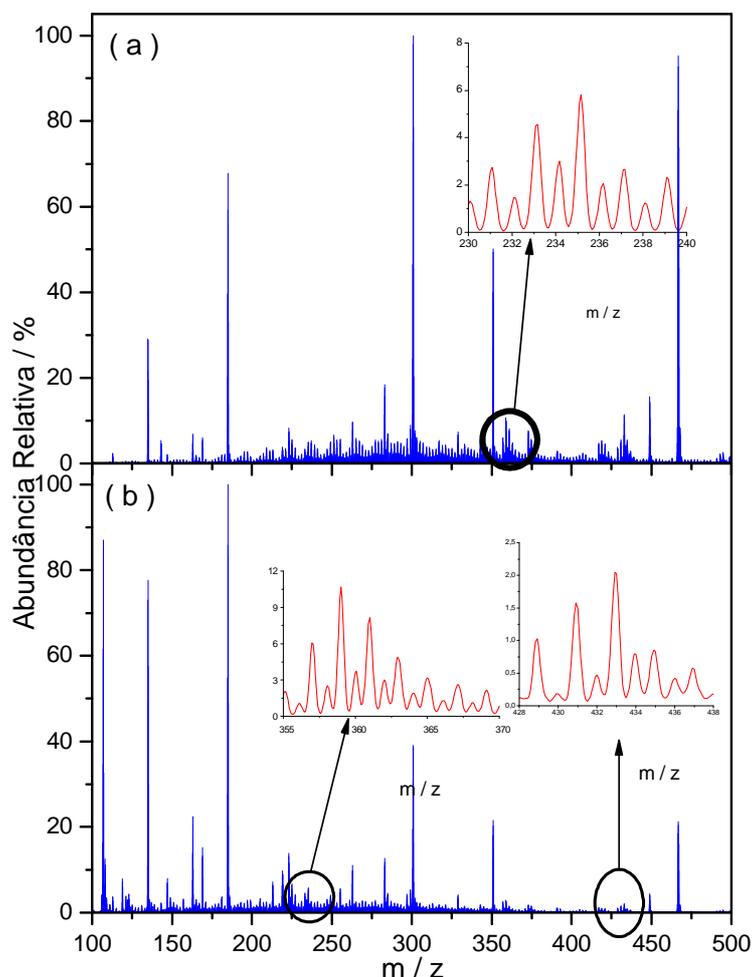


Figura 52. Espectro de íons negativos obtido por DART-MS para preservante de madeira contendo TriBT: (a) amostragem direta de solução depositada em lamínula de vidro e (b) amostragem por *headspace* de solução 20% v/v em tolueno.

Para avaliar se seria ou não possível distinguir uma amostra de madeira não-tratada pelo preservante contendo TriBT de uma amostra tratada, pequenos pedaços de madeira foram expostos à fonte DART, e os espectros resultantes são mostrados na Fig. 53. O espectro obtido para madeira não-tratada, mostrado na Fig. 53a, permitiu a detecção de uma série de sinais

correspondentes a compostos e fragmentos de compostos orgânicos relacionados à constituição natural da madeira. Para a madeira tratada, cujo espectro é mostrado na Fig. 53b, um pico com padrão isotópico de Sn pôde ser detectado em m/z 577. Como a distribuição do sinal não corresponde ao padrão esperado para espécies diméricas de Sn, acredita-se que a molécula corresponda a uma espécie organometálica complexa de Sn, formada a partir de constituintes naturais da madeira. Embora houvesse expectativa de detectar outros picos característicos e de menor razão m/z , a região espectral correspondente a massas leves, com m/z inferior a 350, foi densamente ocupada por espécies provenientes da matriz da madeira, impedindo a detecção e a identificação confiável.

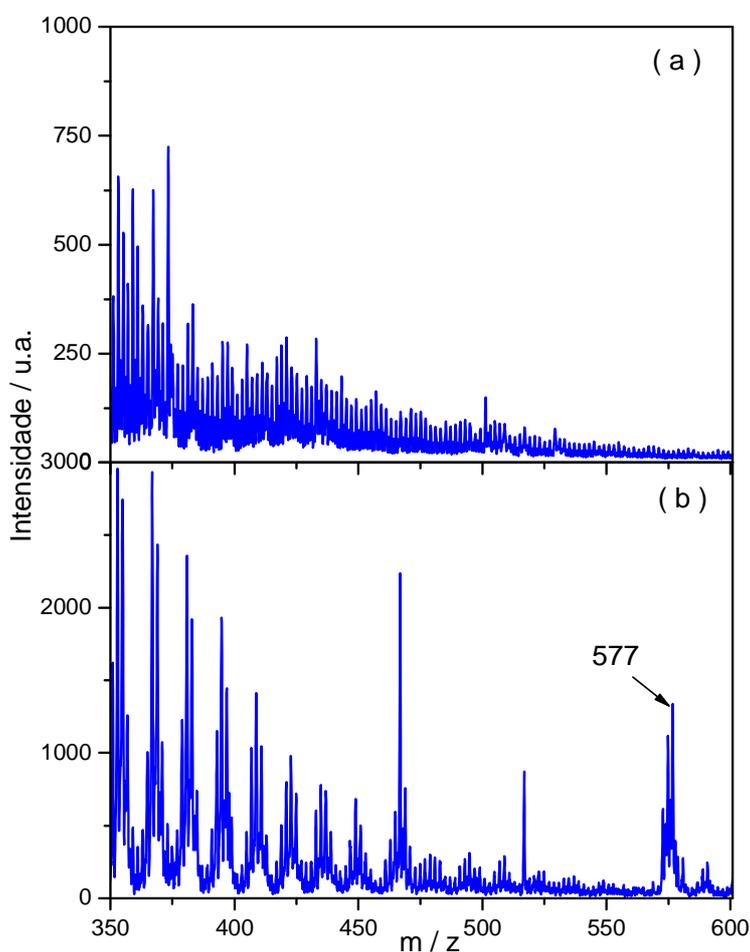


Figura 53. Espectro de íons negativos obtido por DART-MS a partir de exposição direta de fragmentos de madeira não-tratada (a) e tratada (b) por preservante de madeira contendo TriBT

Outras amostras supostamente contendo compostos butilados de Sn, como cloreto de polivinila, foram expostas à fonte DART, sem que pudesse ser detectado sinal com distribuição isotópica característico de Sn.

Um último experimento visou aplicar a microextração em fase sólida (SPME) para extrair e identificar DBT e TriBT utilizando DART-MS. O procedimento proposto por Mester [90] foi aplicado com algumas adaptações, consistindo na exposição de fibra PDMS/DVB ao *headspace* da amostra certificada de sedimento marinho PACS-2, sob aquecimento a 150 °C, por 30 min. Após a extração, a fibra foi exposta ao plasma proveniente da fonte DART, sem que pudessem ser identificados compostos característicos. Nenhuma tentativa adicional de otimização foi realizada visando à detecção das espécies desejadas, o que não permite descartar a SPME como uma possibilidade futura de detecção e, com otimização sistemática, de quantificação.

Certamente, os resultados variáveis obtidos para aplicações da DART-MS à detecção de compostos organometálicos estão associados à dessorção destes compostos a partir de suas respectivas matrizes pelo plasma, algo que não foi o objetivo primordial deste trabalho e que requer procedimentos adicionais de otimização e avaliação. Resultados obtidos com outros compostos e citados previamente levam a perspectivas otimistas nesse sentido, e certamente estes parâmetros devem ser considerados em investigações futuras.

7. CONCLUSÕES

O desenvolvimento de metodologias analíticas utilizando análise direta de amostras sólidas e HR-CS AAS levou, em todos os casos estudados, a procedimentos simples, rápidos, confiáveis, pouco dispendiosos e com boa exatidão para análise de uma série de materiais de características distintas. A calibração com padrões aquosos mostrou-se adequada a todos os procedimentos propostos, à exceção de casos nos quais a interação do analito com a matriz altere de maneira severa as características cinéticas do processo de atomização, como observado para Ag em amostras de rochas e minérios. O uso bem sucedido de modificadores permanentes associados à SS, como utilizado para determinação de Pb em materiais biológicos, consiste em uma evidência adicional de que há interação do analito com a superfície quimicamente modificada, o que ocorre durante a etapa de pirólise. Devido às características peculiares da HR-CS AAS, a determinação simultânea de dois ou mais elementos cujas linhas de absorção encontrem-se em uma mesma região espectral pode ser realizada sem compromissos, representando um importante avanço na frequência analítica, especialmente em procedimentos envolvendo GF AAS. De maneira similar, concentrações elevadas podem ser determinadas utilizando pixels periféricos do perfil de absorção, através da avaliação de asas das linhas, mesmo utilizando calibração com padrões aquosos, o que demonstra que a largura-metade nos dois casos é comparável.

A técnica de DART-MS mostrou-se extremamente versátil e robusta para a detecção e identificação rápida de compostos organometálicos. O uso de plasma de N₂ favorece, de modo geral, a detecção de espécies diméricas, ao passo que a eficiência de ionização é, de modo geral, maior com uso de plasma de He. A amostragem direta e a amostragem por *headspace* mostraram-se eficientes para a detecção da maioria das espécies investigadas, embora a amostragem por *headspace* tenha favorecido a obtenção de sinais temporalmente estáveis, permitindo a otimização dos parâmetros operacionais da fonte DART. A temperatura e vazão do gás do plasma mostraram-se fatores importantes, cujos efeitos são variáveis para diferentes compostos. A avaliação das voltagens dos eletrodos secundário e em grade permite suportar a participação de espécies iônicas no processo de ionização. A detecção de

espécies organometálicas em amostras reais, embora promissora, requer investigação sistemática dos parâmetros envolvidos, particularmente no processo de dessorção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WELZ, B., SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
2. VALE, M.G.R., et al. Determination of cadmium, copper and lead in mineral coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 56, p. 1859-1873, 2001.
3. SILVA, A.F., et al. Method development for the determination of thallium in coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high-resolution monochromator and CCD array detector. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 59, p. 841-850, 2004.
4. BROEKAERT, J.A.C. **Analytical atomic spectrometry with flames and plasmas**. 2^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
5. KURFÜRST, U. **Solid sample analysis**. 1^a ed. Heidelberg: Springer, 1998.
6. WELZ, B., et al. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 389, p. 2085-2095, 2007.
7. MILLER-IHLI, N.J. Solids analysis by GFAAS. **Anal. Chem.**, Columbus, v. 64, p. 964A-968A, 1992.
8. BELARRA, M.A., et al. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how? **Trends Anal. Chem.**, v. 21, p. 828-839, 2002.
9. L'VOV, B.V. **Inzh. Fiz. Zh.**, v. 2, p. 44, 1959.

10. BAXTER, D.C., FRECH, W. On the direct analysis of solid samples by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. **Fres. J. Anal. Chem.**, v. 337, n. 3, p 253-267, 1990.
11. NOWKA, R., MÜLLER, H. Direct analysis of solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with a transversely heated graphite atomizer and D₂ – background correction system (SS GF-AAS). **Fres. J. Anal. Chem.**, v. 359, p. 132-137, 1997.
12. KURFÜRST, U. Instrumental requirements, analytical performance and characteristics for the analysis of solid samples by GF-AAS. **Fres. Z. Anal. Chem.**, v. 328, n. 4-5, p. 316-318, 1987.
13. BELARRA, M.A., et al. Direct determination of metals in solid samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry: Does samples mass influence the analytical results? **Spectrochim. Acta Part B**, v. 52, p. 1855-1860, 1997.
14. SILVA, A.F., et al. Determination of cadmium in coal using solid sampling graphite furnace high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 382, p. 1835-1841, 2005.
15. LÜCKER, E.; FAILING, K.; SCHMIDT, T. Determination of analytical limits in solid sampling ETAAS: a new approach towards the characterization of analytical quality in rapid methods. **Fres. J. Anal. Chem.**, v. 366, p. 137-141, 2000.
16. BELARRA, M.A., et al. Direct determination of copper and lead in sewage sludge by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry – study of the interference reduction in the gaseous phase working in non-stop flow conditions. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 55, p. 865-874, 2000.
17. BELARRA, M.A.; RESANO, M.; CASTILLO, J.R. Theoretical evaluation of solid sampling-electrothermal atomic absorption spectrometry for screening purposes. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 14, p. 547-552, 1999.

18. RESANO, M., et al. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for palladium determination at trace and ultratrace levels. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 18, p. 1477-1484, 2003.
19. RESANO, M., et al. Evaluation of solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry and solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of Cr in various materials using solution-based calibration approaches. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 19, p. 958-965, 2004.
20. RESANO, M., et al. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of silver at trace and ultratrace levels. **Anal. Chim. Acta**, v. 571, p. 142-149, 2006.
21. DETCHEVA, A.; GROBECKER, K.H. Determination of Hg, Cd, Mn, Pb and Sn in seafood by solid sampling Zeeman atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 61, p. 454-459, 2006.
22. COŞKUN, N.; AKMAN, S. Direct determination of phosphorus in different food samples by means of solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using Pd+Ca chemical modifier. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 60, p. 415-419, 2005.
23. RESANO, M. et al. Direct determination of phosphorus in two different plastic materials (PET and PP) by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 15, p. 1383-1388, 2000.
24. LEPRI, F.G, et al. Investigation of modifiers for phosphorus in a graphite furnace using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 61, n. 8, p. 934-944, 2006.
25. ROSSBACH, M.; GROBECKER, K.H. Homogeneity studies of reference materials by solid sampling-AAS and INAA. **Accred. Qual. Assur.**, v. 4, p. 498-503, 1997.

26. BELARRA, M.A., et al. Direct determination of cobalt and zinc in samples of different volatility by means of solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 58, p. 1847-1858, 2003.
27. RESANO, M., et al. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of boron in plant tissues. **Anal. Chim. Acta**, v. 582, n. 2, p. 214-222, 2007.
28. NOMURA, C.S.; OLIVEIRA, P.V. Bovine liver sample preparation and micro-homogeneity study for Cd and Pb determination by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Quim. Nova**, v. 29, n. 2, p. 234-239, 2006.
29. RESANO, M., et al. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for Hg monitoring in soils. Performance as a quantitative and as a screening method. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 20, n. 12, p. 1374-1380, 2005.
30. CHAKRABARTI, C.L.; WAN, C.C.; LI, W.C. Direct determination of traces of copper, zinc, lead, cobalt, iron and cadmium in bovine liver by graphite furnace atomic absorption spectrometry using the solid sampling and the platform techniques. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 35, p. 93-105, 1980.
31. CHAKRABARTI, C.L., et al. Direct determination of lead in bovine liver by solid sampling with graphite furnace atomic absorption spectrometry – a comparison of tube wall atomization, platform atomization and probe atomization. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 42, p. 1217-1225, 1987.
32. MINAMI, H., et al. Determination of trace levels of selenium in biological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with a solid sampling technique. Application of pre-ashing concentration technique. **Anal. Sci.**, v. 13, p. 397-402, 1997.

33. HERBER, R.F. Use of solid sampling analysis for the determination of trace elements in tissues. **Microchem. J.**, v. 51, p. 46-52, 1995.
34. ŠTUPAR, J.; DOLINŠEK, F. Determination of chromium, manganese, lead and cadmium in biological samples including hair using direct electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 51, p. 665-683, 1996.
35. ALI, A.H.; SMITH, B.W.; WINEFORDNER, J.D. Direct analysis of coal by electrothermal atomization atomic-absorption spectrometry. **Talanta**, v. 36, n. 9, p. 893-896, 1989.
36. EBDON, L.; PEARCE, W.C. Direct determination of arsenic in coal by atomic-absorption spectroscopy using solid sampling and electrothermal atomization. **Analyst**, v. 107, p. 942-950, 1982.
37. FLÓRIÁN, K., et al. Direct spectrochemical analysis of solids: A method for characterization of sediments. **Microchem. J.**, v. 54, p. 375-383, 1996.
38. NOWKA, R., et al. Direct analysis of solid samples by GFAAS – determination of trace heavy metals in barites. **Fres. J. Anal. Chem.**, v. 364, p. 533-540, 1999.
39. HUANG, M.D.; KRIVAN, V. Direct solid-sampling electrothermal atomization atomic absorption spectrometry methods for the determination of silicon in oxides of niobium, titanium and zirconium. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 56, p. 1645-1656, 2001.
40. HUANG, M.D.; KRIVAN, V. Direct solid-sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for the analysis of high-purity niobium pentoxide. **Fres. J. Anal. Chem.**, v. 368, p. 227-234, 2000.
41. WELZ, B., et al. **High-resolution continuum source AAS – The better way to do atomic absorption spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

42. KELIHER, P.N.; WOHLERS, C.C. High-resolution atomic-absorption spectrometry using an echelle grating monochromator. **Anal. Chem.**, v. 46, n. 6, p. 682-687, 1974.
43. SCHUETZ, M., et al. Continuum source-atomic absorption spectrometry using a two-dimensional charge coupled device. **Spectrochim Acta Part B**, v. 55, p. 1895-1912, 2000.
44. HARNLY, J., et al. Evaluation of photometric errors in absorption measurements using spatially resolved continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 16, p. 1241-1252.
45. HARNLY, J. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 14, p. 137-146, 1999.
46. HARNLY, J., et al. Use of segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 12, p. 617-627, 1997.
47. FLOREK, S.; BECKER-ROSS, H. High-resolution spectrometer for atomic spectrometry. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 10, p. 145-147, 1995.
48. HEITMANN, U. *et al.* Measurements of the Zeeman splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high-resolution monochromator and CCD array detector. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 56, p. 1095-1105, 1996.
49. WELZ, B., et al. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry – what can we expect? **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, p. 220-229, 2003.

50. HEITMANN, U., et al. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 62, p. 1222-1230, 2007.
51. WELZ, B., et al. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry – An analytical and diagnostic tool for trace analysis. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 62, p. 873-883, 2007.
52. BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS – determination of selenium and arsenic in human urine. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 15, p. 137-141, 2000.
53. WELZ, B., et al. Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 57, p. 1043-1055, 2002.
54. VALE, M.G.R., et al. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchem. J.**, v. 77, p. 131-140, 2004.
55. LEPRI, F.G., et al. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 558, n. 1-2, p. 195-200, 2006.
56. DAMIN, I.C.F., et al. Palladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 20, n. 12, p. 1332-1336, 2005.

57. RIBEIRO, A.S., et al. Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 60, p. 693-698, 2005.
58. BORGES, D.L.G., et al. Determination of lead in coal using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchim. Acta**, v. 154, p. 101-107, 2006.
59. HEITMANN, U., et al. Determination of non-metals *via* molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 21, p. 1314-1320, 2006.
60. TAKÁTS, Z. *et al.* Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization. **Science**, v. 306, p. 471-473, 2004.
61. YAMASHITA, M.; FENN, J.B. Electrospray ion source – another variation of the free-jet theme. **J. Phys. Chem.**, v. 88, p. 4451-4459, 1984.
62. CODY, R.B., LARAMÉE, J.A., DURST, H.D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions. **Anal. Chem.**, v. 77, p. 2297-2302, 2005.
63. VENTER, A.; NEFLIU, M.; COOKS, R.G. Ambient desorption ionization mass spectrometry. **Trends Anal. Chem.**, v. 27, p. 284-290, 2008.
64. COOKS, R.G. *et al.* Ambient mass spectrometry. **Science**, v. 311, p. 1566-1570, 2006.
65. GÉRARD, K.; HOTOP, H. Double ionization in the Penning process. **Chem. Phys. Lett.**, v. 43, p. 175-179, 1976.

66. FERNÁNDEZ, F.M. *et al.* Characterization of solid counterfeit drug samples by simple desorption electrospray ionization and direct-analysis-in-real-time coupled to time-of-flight mass spectrometry **Chem. Med. Chem.**, v. 1, p. 702-705, 2006.
67. PIERCE, C.Y. *et al.* Ambiente generation of fatty acid methyl ester ions from bacterial whole cells by direct analysis in real time (DART) mass spectrometry. **Chem. Comm.**, no. 8, p. 807-809, 2007.
68. BANERJEE, S. *et al.* Analysis of cell cultures of *Taxus wallichiana* using direct analysis in real-time mass spectrometric technique. **Biomed. Chromatogr.**, v. 22, p. 250-253, 2008.
69. PETUCCI, C. *et al.* Direct analysis in real time for reaction monitoring in drug discovery. **Anal. Chem.**, v. 79, p. 5064-5070, 2007.
70. MADHUSUDANAN, K.P. *et al.* Analysis of hairy root culture of *Rauvolfia serpentina* using direct analysis in real time mass spectrometric technique. **Biomed. Chromatogr.**, v. 22, p. 596-600, 2008.
71. JONES, R.W. *et al.*, Differentiating writing inks using direct analysis in real time mass spectrometry. **J. Forensic Sci.**, v. 51, p. 915-918, 2006.
72. GRANGE, A.H. An integrated wipe sample transport/autosampler to maximize throughput for a direct analysis in real time (DART) / orthogonal acceleration, time-of-flight mass spectrometer (oa-TOFMS). **Environm. Forens.**, v. 9, p. 137-143, 2008.
73. SALZER, A. Nomenclature of organometallic compounds of the transition elements. **Pure Appl. Chem.**, v. 71, p.1557-1585, 1999.
74. HUANG, J.H.; KLEMM, O. Atmospheric speciation of ionic organotin, organolead and organomercury compounds in NE Bavaria (Germany). **Atmosph. Environm.**, v. 38, p. 5013-5023, 2004.

75. SPALDING, T.R. The applications of mass spectrometry to organometallic chemistry. In: GEORGE, O.W. (ed.) **Spectroscopic methods in organometallic chemistry**. Londres: CRC Press, 1970.
76. CHARALAMBOUS, J. Fundamental aspects of the mass spectrometry of metal compounds. In: CHARALAMBOUS, J. (ed.) **Mass spectrometry of metal compounds**. Londres: Butterworths, 1975.
77. CULLEN, W.R.; EIGENDORF, G.K.; PERGANTIS, S.A. Desorption chemical ionization-mass spectrometry of arsenic compounds present in the marine and terrestrial environment. **Rapid Comm. Mass Spectrom.**, v. 7, p. 33-36, 1993.
78. BJARNASON, A. Fourier transform mass spectrometry of several organometallic complexes: laser desorption versus electron impact ionization. **Organometal.**, v. 9, p. 657-661, 1990.
79. WYATT, M.F.; STEIN, B.K.; BRENTON, A.G. Characterization of organometallic and coordination compounds by solvent-free matrix assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. **Analyst**, v. 133, p. 47-48, 2008.
80. HENDERSON, W.; TAYLOR, M.J. Organotin halides and their hydrolysed species studied in solution by positive and negative ion electrospray mass spectrometry. **Polyhedron**, v. 15, p. 1957-1964, 1996.
81. HOLČAPEK, M. *et al.* Structural analysis of ionic organotin (IV) compounds using electrospray tandem mass spectrometry. **Anal. Chem.** v. 78, p. 4210-4218, 2006.
82. TRAEGER, J.C. Electrospray mass spectrometry of organometallic compounds. **Int. J. Mass Spectrom.**, v. 200, p. 387-401, 2000.

83. CUI, M.; MESTER, Z. Electrospray ionization coupled to liquid chromatography for detection of cisplatin and its hydrated complexes. **Rapid Comm. Mass Spectrom.**, v. 17, p. 1517-1527, 2003.
84. KIM, K.S. *et al.* Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma. **J. Phys. D – Appl. Phys.**, v. 40, p. 2375-2387, 2007.
85. RESANO, M. *et al.* Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of silver at trace and ultratrace levels. **Anal. Chim. Acta**, v. 571, p. 142-149, 2006.
86. IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
87. ALMEIDA, Rusiene Monteiro. **Obtenção de nanotubos de carbono a partir da reação de decomposição química catalítica do metano sobre catalisadores de Ni e Co.** Florianópolis, 2007. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina.
88. ISHIKURO, M. *et al.* Determination of metallic elements in carbon nanotubes by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Bunseki Kagaku**, v. 55, p. 117-120, 2006.
89. GE, C. *et al.* Quantitative analysis of metal impurities in carbon nanotubes: efficacy of different pretreatment protocols for ICPMS spectroscopy. **Anal. Chem.**, v. 80, p. 9426-9434, 2008.
90. MESTER, Z. Gas phase sampling of (organo)metallic compounds above solid samples. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 17, p. 868-871, 2002.