

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais
por ICP OES**

Cristiane Franchi Petry

Químico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, 7 de janeiro de 2005.

*“Os vencedores nas batalhas da vida
são homens perseverantes que,
embora não acreditem que são gênios
se convenceram de que somente pela
perseverança no esforço
conseguiram a desejada finalidade”*

Ralph W. Emerson

*Dedico este trabalho a meu marido Adriano
pela sua compreensão, companheirismo,
carinho e amor durante todo o
desenvolvimento desse trabalho.
Dedico-lhe essa conquista como gratidão.*

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Dirce Pozebon por acreditar em mim e proporcionar-me uma oportunidade de crescer profissionalmente e intelectualmente. Pelo seu esforço para que tudo desse certo, pela sua amizade e carinho durante todo o período que trabalhamos juntas.

Ao meu marido Adriano, por sua compreensão, carinho e principalmente seu amor durante todo o decorrer do trabalho.

A meus pais Ademar e Édia que, embora não soubessem o que eu estava estudando na universidade, sempre me deram apoio e sempre torceram por mim.

A meus sogros Elizabeth e Cláudio por sempre acreditarem no meu potencial.

Aos professores componentes da Comissão Examinadora pelas críticas que, com certeza, contribuíram para a melhoria deste trabalho.

Ao Prof. Valderi L. Dressler pelas recomendações e discussões durante o exame de qualificação.

À Prof^ª. M^a. do Carmo R. Peralba por proporcionar-me a oportunidade de mostrar o meu trabalho.

Ao projeto MAPEM pela disposição de uma bolsa e de todo o material utilizado para a realização da minha dissertação de mestrado.

Aos meus colegas de laboratório, em especial André Colassiol, Fabrina B. Stumm, Edson Seibert e Gisele Kimieciki, pelos bons momentos que passamos juntos, bem como pelo ótimo ambiente de trabalho que proporcionaram.

As minhas grandes amigas Isabel, Marlone e Liane; sem vocês eu não teria conseguido o que aqui consegui. Obrigada pela atenção, carinho e amizade que vocês sempre tiveram comigo. Quero sempre estar junto de vocês. Sempre.

PUBLICAÇÕES

- [1] PETRY, Cristiane F. e POZEBON, Dirce. *Estudo das Potencialidades do Uso das Vistas Axial/Radial em ICP OES para a Análise de Sedimento Marinho*. XXII Encontro Nacional de Química Analítica (2003), São Luiz, MA, Brasil.
- [2] PETRY, Cristiane F.; POZEBON, Dirce and Bentlin, Fabrina S. *Application of ICP OES for Trace Elements Determination*. 8th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, (2004), Parati, RJ, Brasil.
- [3] PETRY, Cristiane F.; POZEBON, Dirce e Bentlin, Fabrina S. *Evaluation of ICP OES Applicability for Trace Element Determination in Environmental Samples*. *At. Spectrosc.* 26 (1) 2005, 19.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 EMISSÃO ATÔMICA.....	2
1.2 INSTRUMENTAÇÃO DE ICP OES	4
1.2.1 Formação e princípio de funcionamento do plasma.....	4
1.2.2 Arranjos dos espectrômetros	8
1.3 SISTEMAS DE INTRODUÇÃO DA AMOSTRA	14
1.3.1 Introdução de amostras líquidas	14
1.3.1.1 Nebulizadores	15
1.3.1.2 Câmaras de nebulização	23
1.3.1.3 Efeitos do tamanho das partículas do aerossol nas análises por espectrometria de plasma	26
1.3.2 Introdução de amostras sólidas no plasma	28
1.3.3 Introdução de amostras gasosas.....	29
1.4 INTERFERÊNCIA EM ICP OES.....	31
1.4.1 Interferências Espectrais.....	31
1.4.2 Interferências Não-Espectrais.....	36
1.4.3 Robustez do Plasma.....	37
1.5 SENSIBILIDADE, LIMITES DE DETECÇÃO E COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS.....	38
1.6 VANTAGENS E APLICAÇÕES DA TÉCNICA DE ICP OES	42
2 OBJETIVOS.....	44
3 PARTE EXPERIMENTAL	45
3.1 INSTRUMENTAÇÃO	45
3.2 REAGENTES QUÍMICOS E MATERIAIS	46
3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50

4.1	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS	50
4.2	PARÂMETROS ANALÍTICOS	58
4.3	ANÁLISE DAS AMOSTRAS	61
5	CONCLUSÕES.....	68
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do princípio de absorção atômica (AAS) e emissão ótica (OES).....	2
Figura 2. Representação de uma tocha de ICP. H representa o campo magnético induzido e I a bobina de indução. <i>Adaptada de Jarvis et al.</i> ³⁷	5
Figura 3. Representação esquemática do sistema de introdução da amostra em ICP OES, utilizando câmara de nebulização de duplo passo e nebulizador concêntrico do tipo Meinhard. <i>Adaptada de Jarvis e Jarvis.</i> ³⁸	7
Figura 4. Representação dos processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma. <i>Adaptada de Boss e Fredeen.</i> ³⁶	8
Figura 5. Representação de um arranjo de um sistema ótico com prisma de Littrow e grade Echelle de um espectrômetro seqüencial. <i>Adaptada da referência 39.</i>	9
Figura 6. Esquema de um detector confeccionado de material semi-condutor, que converte a radiação (fótons) de emissão do analito em sinal elétrico.	10
Figura 7. Representação esquemática de um sistema ótico de espectrômetro simultâneo com círculo de Rowland . <i>Adaptada da Spectro Instruments.</i> ⁴⁰	11
Figura 8. Configuração com vista de observação radial do plasma. <i>Adaptada da referência 39.</i>	12
Figura 9. Configuração com vista de observação axial do plasma. <i>Adaptada da referência 39.</i>	13
Figura 10. Representação do corte da cauda do plasma mediante uso de gás. <i>Adaptada de Boss e Fredeen.</i> ³⁶	14
Figura 11. Nebulizador concêntrico (Tipo Meinhard). <i>Adaptada de Cienfuegos e Vaitsman.</i> ²²	16
Figura 12. Configuração dos nebulizadores concêntricos em relação ao tipo de bocal. <i>Adaptada de Montaser.</i> ¹¹	17
Figura 13. Representação do nebulizador “cross flow”. No detalhe, a posição dos capilares (ângulo de 90°) é mostrada à direita. <i>Adaptada de Nölte.</i> ¹	18
Figura 14. Esquema do nebulizador Babington. <i>Adaptada de Boss e Fredeen.</i> ³⁶	19
Figura 15. Nebulizador V-groove. A figura à esquerda mostra o nebulizador adaptado à câmara de nebulização. <i>Adaptada de Boss e Fredeen.</i> ³⁶	20
Figura 16. Nebulizador GemCone® acoplado a câmara de duplo passo (Scott). <i>Adaptada da referência 39.</i>	20
Figura 17. Esquema de um nebulizador ultra-sônico com sistema de dessolvatação. <i>Adaptada de Montaser.</i> ¹¹	22
Figura 18. Câmara de nebulização de duplo passo (Scott). <i>Adaptada de Nölte.</i> ¹	24

Figura 19. Esquema de uma câmara de nebulização ciclônica. Uma secção transversal é mostrada à esquerda e a vista superior da câmara é mostrada à direita. <i>Adaptada de Nölte.</i> ¹	25
Figura 20. Posições (1, 2, 3 e 4) onde a distribuição do tamanho das partículas do aerossol foi medida. <i>Adaptada de Canals et al.</i> ⁶⁴	27
Figura 21. Sistema para transporte de amostra sólida diretamente para o plasma com auxílio de ultra-som. <i>Adaptada de Giné.</i> ¹⁰	29
Figura 22. Esquema de um sistema para geração vapor acoplado a ICP. <i>Adaptada de Boss e Fredeen.</i> ³⁶	30
Figura 23. Acoplamento de vaporização eletrotérmica com ICP OES. <i>Adaptada de Boss e Fredeen.</i> ³⁶	31
Figura 25. Espectro de emissão típico do plasma de Ar entre 175 e 475 nm. As linhas horizontais indicam a faixa de comprimento de onda onde bandas de emissão moleculares e linhas de emissão do argônio são freqüentes. <i>Adaptada de Nölte.</i> ¹	34
Figura 26. Comparação da razão sinal-ruído (S/R) em 393,3 nm, para Ca(II) em uma solução contendo 1 mg L ⁻¹ de Cd introduzida nos diferentes plasmas. As barras correspondem à razão S/R em variadas alturas de observação (2, 5, 10, 15 e 20 mm), da esquerda para a direita. <i>Adaptada de Choot e Horlick.</i> ⁷²	35
Figura 27. Intensidades de emissão normalizadas dos elementos em função da potência de radiofrequência e das vazões dos gases de nebulização e auxiliar, utilizando-se diferentes nebulizadores e câmaras de nebulização, mediante uso da vista axial do plasma. Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito e em cada condição investigada.....	51
Figura 28. Intensidades de emissão normalizadas dos elementos em função da potência de radiofrequência e das vazões dos gases de nebulização e auxiliar, utilizando-se nebulizador ultra-sônico e vista axial do plasma. Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito e em cada condição investigada.	52
Figura 29. Intensidades de emissão normalizadas dos elementos em função da potência de radiofrequência e das vazões dos gases de nebulização e auxiliar, utilizando-se diferentes nebulizadores e câmaras de nebulização, mediante uso da vista radial do plasma. Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito e em cada condição investigada.....	54
Figura 30. Intensidades de emissão normalizadas dos elementos em função da potência de radiofrequência e das vazões dos gases de nebulização e auxiliar, utilizando-se nebulizador ultra-sônico e vista radial do plasma. Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito e em cada condição investigada.	55
Figura 31. Intensidades de emissão normalizadas dos elementos em função da altura de observação (a) vista axial (b) vista radial. A potência do plasma e as vazões dos gases de nebulização e auxiliar foram escolhidos de acordo com as Figuras 27-30. Os	

sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito e em cada condição investigada.....57

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Limites de detecção dos elementos em solução aquosa, em $\mu\text{g L}^{-1}$, obtidos por diferentes técnicas.	40
Tabela II. Aplicações das diferentes técnicas para a determinação de elementos traço em água e os respectivos limites de detecção.	41
Tabela III. Condições de Operação do Espectrômetro de ICP OES.....	45
Tabela IV. Limites de detecção (em ng mL^{-1}) dos elementos em HNO_3 5 % (v/v) em função de diferentes nebulizadores e câmaras de nebulização.	60
Tabela V. Influência de diversos parâmetros na determinação de Cd e Co em sedimento marinho (PACS-2). Os valores certificados de Co e Cd são $11,5 \pm 0,3\mu\text{g g}^{-1}$ e $2,11 \pm 0,15 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.....	63
Tabela VI. Concentração dos elementos nas amostras analisadas. Os valores em parênteses são os desvios padrão de 3 determinações (análises em triplicata).....	66
Tabela VII. Coeficiente de correlação (R^2), inclinação das curvas de calibração (S) e concentrações das soluções de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$) em função dos nebulizadores e vista de observação do plasma.	67

LISTA DE ABREVIATURAS

- AAS- *Atomic Absorption Spectrometry*
- CCD- *Charge Coupled Device*
- DHGN- *Direct Hydride Generation Nebulizer*
- d.i- *diâmetro interno*
- DIN- *Direct Injection Nebulizer*
- DV- *Dual view*
- ETV- *Electrothermal Vaporization*
- FAAS- *Flame Atomic Absorption Spectrometry*
- FEP- *Fluorinated Ethylene Propylene*
- FIA- *Injeção em Fluxo*
- GFAAS- *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*
- HEN- *High Efficiency Nebulizer*
- HG- *Hydride Generation*
- HPN- *High Pressure Nebulization*
- IC- *Ion Chromatography*
- ICP-MS- *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- ICP OES- *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
- IEC- *Inter Element Correction*
- LD- *Limite de Detecção*
- MCN- *Micro Concentric Nebulizer*
- MHz- *Megahertz*
- NIST- *National Institute of Standard and Technology*
- NRCC- *National Research Council of Canada*
- PI- *Padrão Interno*
- PN- *Pneumatic Nebulizer*
- PTFE- *politetrafluoretileno, Teflon®*
- RF- *Radiofrequência*
- RSD- *Desvio Padrão Relativo (do inglês: Relative Standard Deviation)*

TR-XRF- *Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry*
USN- *Ultrasonic Nebulizer*

RESUMO

Neste trabalho é avaliada a aplicação da técnica de ICP OES (Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado) para a determinação de elementos traço em amostras ambientais. Foram investigados os comportamentos de As, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, V e Zn, utilizando-se espectrômetro com vista de observação axial/radial do plasma e sistema de detecção baseado em dispositivos de carga acoplada (CCD). No presente estudo, foi avaliado o desempenho dos nebulizadores pneumáticos do tipo concêntrico (Meinhard), “cross flow” e GemCone[®] acoplados às câmaras de nebulização de duplo passo (Scott) e ciclônica, bem como do nebulizador ultra-sônico para a introdução de amostras no plasma. Investigou-se a robustez do plasma, potência de radiofrequência (RF), vazão dos gases de nebulização e auxiliar, bem como a altura de observação, para ambas as vistas de observação do plasma. Sob condições otimizadas os limites de detecção (LD), em ng mL^{-1} , para os elementos As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn, em solução aquosa de HNO_3 5% (v/v), utilizando-se a configuração axial do plasma, foram: 1,1 - 16; 0,002 - 0,32; 0,03 - 1,2; 0,02 - 0,72; 0,03 - 0,82; 0,04 - 3,0; 0,003 - 0,76; 0,08 - 3,8; 0,22 - 8,9; 0,04 - 2,6; e 0,02 - 1,2 respectivamente. Utilizando-se a configuração radial, os LDs (ng mL^{-1}) dos mesmos elementos foram: 10 - 87; 0,01 - 0,91; 0,07 - 3,8; 0,16 - 4,3; 0,13 - 8,1; 0,16 - 4,3; 0,01 - 0,81; 0,43 - 7,6; 1,4 - 37; 0,28 - 6,0 e 0,77 - 9,5 respectivamente.

Com relação à nebulização pneumática, os LDs são relativamente mais baixos quando é utilizado o nebulizador concêntrico acoplado à câmara de nebulização ciclônica. LDs ainda melhores são obtidos mediante o uso de nebulização ultra-sônica mas, neste caso, foi observado que o plasma é menos robusto.

As metodologias foram desenvolvidas mediante o uso de materiais de referência certificados sendo analisados os seguintes materiais: sedimento marinho (PACS-2/NRCC), folhas de maçã (*apple leaves* – 1515/NIST) e água (*natural water* – 1640/NIST), obtendo-se concentrações concordantes com as certificadas, com exceção do Ni em folha de maçã, que não foi detectado utilizando-se a nebulização pneumática e também não pôde ser determinado com exatidão mediante o uso de nebulizador ultra-sônico.

Interferências não espectrais observadas na análise de sedimento marinho foram contornadas através da diluição da amostra, ou através da lavagem da câmara de nebulização com solução de HNO₃ 5% (v/v), por 60 s entre cada ciclo de leitura. Estas interferências não puderam ser contornadas com o uso de padrão interno (PI). A interferência espectral do As sobre o Cd não foi observada fazendo-se a medição do sinal em área de pico, demarcado com somente 3 pontos/pico. Após serem estabelecidas as metodologias de análise, foram analisadas as seguintes amostras não certificadas: água de rio, água subterrânea (poço artesiano), água tratada e de chuva, folhas de eucalipto e bambu, acículas de *pinus* e infusão de chá preto, sendo possível quantificar baixas concentrações dos elementos investigados, utilizando-se a calibração externa.

ABSTRACT

In this work the application of ICP OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) technique is evaluated for trace elements determination in environmental samples. The elements As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V and Zn were evaluated using axial/radial view, equipped with a CCD (Charge Coupled Device) detection system. In this study, the performance of concentric pneumatic (Meinhard type), cross flow and GemCone[®] nebulizers fitted to double pass (Scott) and cyclonic spray chambers, as well as ultrasonic nebulizer were evaluated for sample introduction in the plasma. It was also studied the plasma robustness, radiofrequency (RF) power, nebulization and auxiliary gas flow rates and viewing height for both plasma observation views. The following parameters were evaluated: detection limits, plasma robustness, radiofrequency power, nebulization and auxiliary gases flow rates, and observation height for both axial and radial views. Under optimized conditions the detection limits, in ng mL^{-1} , for As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V and Zn in aqueous solution of 5% v/v HNO_3 using axial view were: 1.1 - 16; 0.002 - 0.32; 0.03 - 1.2; 0.02 - 0.72; 0.03 - 0.82; 0.04 - 3.0; 0.003 - 0.76; 0.08 - 3.8; 0.22 - 8.9; 0.04 - 2.6; and 0.02 - 1.2, respectively. Using radial view, the detection limits, in ng mL^{-1} , were: 10 - 87; 0.01 - 0.91; 0.07 - 3.8; 0.16 - 4.3; 0.13 - 8.1; 0.16 - 4.3; 0.01 - 0.81; 0.43 - 7.6; 1.4 - 37; 0.28 - 6.0 and 0.77 - 9.5, respectively.

Regarding pneumatic nebulization, detection limits are relatively lower when concentric nebulizer fitted to cyclonic spray chamber is used. Even better detection limits are obtained using ultrasonic nebulization, but it was observed that the plasma is less robust in this particular case.

The methodologies development were accomplished using the certified reference materials: marine sediment (PACS 2/NRCC), apple leaves (1515/NIST) and natural water (1640/NIST). The obtained concentration of the investigated elements were similar to the certified values, except for Ni in apple leaves, which was not detected using pneumatic nebulization and was also not accurately determined with ultrasonic nebulization.

Non-spectral interferences observed during marine sediment analysis were overcome through sample dilution or by washing the spray chamber with 5% v/v HNO_3

solution during 60 s between every sample run. These interferences could not be overcome with the use of internal standard. The As spectral interference on Cd was not observed by making the signal measurement in peak area by using only 3 points per peak. After analysis methodology establishment, the following non-certified samples were analyzed: river water, ground water, tap water and rain water, eucalyptus leaves, bamboo leaves, pine needles and black tea infusion. It was possible to measure low concentration of the investigated elements in these samples by using external calibration.

1 INTRODUÇÃO

A determinação de baixas concentrações de metais e metalóides requer a utilização de técnicas suficientemente sensíveis e versáteis. A fim de satisfazer essas necessidades, a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) pode ser utilizada, por possuir boa sensibilidade, fazer medições precisas e exatas, proporcionando baixos limites de detecção (LDs). Essas características são essenciais para a obtenção de resultados satisfatórios em determinações analíticas. A capacidade multielementar da técnica de ICP OES é uma das mais importantes características, juntamente com a espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), podendo ser utilizada para a determinação de, aproximadamente, 70 elementos em uma ampla variedade de amostras¹. É utilizada no Brasil desde a década de setenta, quando foram instalados os primeiros equipamentos de ICP OES. Desde então, seus componentes ópticos e sistemas de detecção vem sendo aprimorados, a fim de se obter resultados mais exatos e precisos. Um exemplo considerável é o emprego da vista axial do plasma (a radiação emitida é focalizada pelo sistema óptico ao longo do canal central do plasma), que proporciona melhores LDs em relação à vista radial (apenas uma pequena parte da radiação é focalizada), em cerca de uma ordem de grandeza, embora os efeitos de matriz sejam mais acentuados.² Além disso, alguns instrumentos possuem configuração com ambas as vistas, radial e axial, melhorando a versatilidade da técnica. Os efeitos de matriz (constituintes da amostra) podem ser minimizados pelo uso de um plasma mais robusto, que é obtido mediante o uso de alta potência de radiofrequência (RF) e baixa vazão do gás de nebulização, deixando o plasma em condições onde as interferências são menos severas.³⁻⁵

A incorporação do detector de estado sólido também permitiu melhorar os LDs e a faixa de resposta linear à radiação incidente.² Outra característica marcante do *software* dos novos instrumentos é a correção simultânea do sinal de emissão de fundo e a dinâmica estabilização do comprimento de onda, o que melhora a reprodutibilidade e precisão dos resultados.¹

A amostra é, geralmente, introduzida no plasma sob a forma de solução, de maneira usual ou pela utilização de sistema de análise por injeção em fluxo (FIA)⁶⁻⁹, mediante o uso

da nebulização pneumática. Há também a possibilidade de interfaceamento do ICP OES com outras técnicas, destacando-se a geração de hidretos (HG)^{1,7,10}, vaporização eletrotérmica (ETV),^{1,10,11} nebulização com alta pressão (HPN),^{1,11} nebulização ultra-sônica (USN)^{1,8-22} e nebulização com injeção direta da amostra no plasma (DIN).^{1,10,11} Graças a sua versatilidade, a técnica de ICP OES é usada em diferentes aplicações nos mais variados tipos de amostras, como cimento,^{23,24} chá,²⁵⁻²⁶ café,²⁶⁻²⁷ ligas metálicas,^{28,29} águas do mar,¹² de rios^{30,31} e lagos,^{32,33} óleos lubrificantes,³⁴ gasolina,³⁵ entre outros, em diferentes laboratórios de análise química. Particularmente em amostras ambientais, a faixa de trabalho para muitos elementos corresponde à concentração normalmente encontrada na amostra, sendo esta uma das razões pela qual essa técnica é atualmente muito utilizada.¹

1.1 EMISSÃO ATÔMICA

Para entender o princípio de emissão e absorção da radiação eletromagnética deve-se considerar, inicialmente, um átomo de um elemento químico qualquer no estado fundamental e na forma gasosa. Um átomo é considerado no estado fundamental quando os seus elétrons encontram-se nos orbitais mais próximos ao núcleo, e em níveis energéticos mais baixos.²² Considerando E_0 um nível de menor energia de um átomo qualquer, e E_1 um nível de energia mais elevado, o esquema do princípio de absorção atômica (AAS) e emissão óptica (OES) é representado na Figura 1.

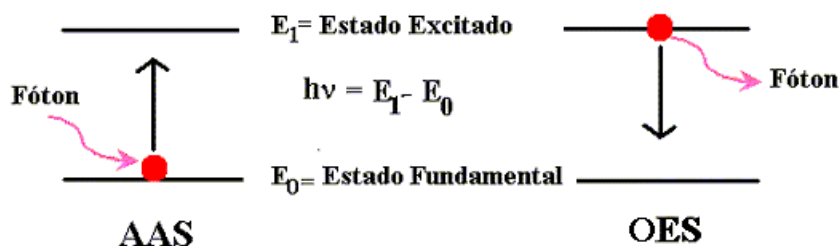


Figura 1. Representação esquemática do princípio de absorção atômica (AAS) e emissão óptica (OES).

Ao aplicar certa quantidade de energia ao átomo no estado fundamental (E_0) ele pode ser excitado. Esse absorve radiação de um determinado comprimento de onda e o elétron mais externo é promovido para uma configuração menos estável (E_1), ocorrendo assim o processo de absorção atômica. Os estados de energia possíveis (transições) são previstos pelas leis da mecânica quântica, bem como a quantidade de energia envolvida, que pode ser estimada pela equação:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda$$

onde: ΔE é a variação de energia envolvida entre o átomo no estado fundamental (E_0) e o átomo no estado excitado (E_1), c é velocidade da luz no vácuo, h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação e λ é o comprimento de onda da mesma.

Como o estado excitado é instável, o átomo após absorver a radiação retorna ao estado de energia mais estável, liberando a energia adquirida sob a forma de radiação (luz), com o comprimento de onda diretamente relacionado com a transição eletrônica que ocorreu. Esse processo é denominado de emissão atômica e, assim sendo, a espectrometria de emissão baseia-se, então, na propriedade dos átomos neutros ou íons em estado gasoso de emitir, quando excitados termicamente ou eletricamente, radiações com comprimento de onda característico nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético. A radiação emitida em cada comprimento de onda permite identificar o elemento emissor, sendo que a medida da intensidade da radiação permite a determinação da concentração do elemento presente na amostra. O conjunto das radiações emitidas por uma espécie constitui o seu espectro de emissão. O espectro de emissão de um elemento contém os sinais de todas as radiações provocadas pelas transições de energia e apresenta um conjunto de comprimentos de onda denominado linhas de emissão. A intensidade de uma linha de emissão aumenta com o aumento do número de átomos ou íons excitados do elemento.²² O processo de emissão é devido às transições eletrônicas, produzindo linhas espectrais, sendo que as transições mais prováveis produzem linhas mais intensas, denominadas de linhas de ressonância.¹⁰

1.2 INSTRUMENTAÇÃO DE ICP OES

1.2.1 Formação e princípio de funcionamento do plasma

O plasma é um gás parcialmente ionizado, produzido a partir de uma descarga em uma corrente de gás inerte (argônio), mediante aquecimento por indução em uma tocha de quartzo localizada dentro de uma bobina de indução ligada a um gerador de radiofrequência, operando com frequência e potência apropriadas.

Na Figura 2 é mostrado um esquema de uma tocha utilizada em ICP OES, sendo essa constituída por três tubos concêntricos de quartzo, com entradas independentes por onde flui o gás empregado para a geração do plasma e outras finalidades. Na parte externa da tocha, argônio é introduzido tangencialmente com vazões que variam de 8 a 20 L min⁻¹, em torno das paredes do tubo, provocando o isolamento térmico do cilindro mais externo, que resfria as paredes internas do tubo central e centraliza radialmente o plasma, sendo esta vazão de gás responsável pela sustentação do mesmo.¹⁰ Na seção intermediária é introduzido o gás auxiliar, com vazões que variam de 0,1 a 1,5 L min⁻¹ o qual tem a função dar um formato adequado ao plasma, mantendo-o na ponta da tocha e evitando assim que a mesma sofra processo de fusão. Na parte central da tocha o aerossol da amostra é transportado por arraste com gás denominado nebulizador, com vazão em torno de 1,0 L min⁻¹.

Em torno da tocha encontra-se a bobina de indução (Fig. 2) a qual é refrigerada internamente por gás ou água. A bobina de indução é responsável por manter o plasma devido ao acoplamento da radiofrequência (RF), cuja frequência usada em plasma de argônio é 27 ou 40 MHz, enquanto que a potência pode variar de 800 a 1500 W.³⁶ Um campo eletromagnético oscilante é gerado quando é aplicada uma corrente elétrica na bobina de indução. Por esse campo passa o argônio que gera o plasma, o qual é iniciado pelo auxílio de uma bobina de Tesla que libera uma descarga elétrica na região de entrada do argônio na tocha, fazendo com que uma fração deste seja ionizada, tornando o mesmo condutivo, antes que este alcance o campo magnético. Ao atingir o campo magnético, os elétrons e íons no gás condutivo são forçados a seguir percursos anulares e aleatórios dentro da tocha (na região circundada pela bobina de indução), havendo um grande número de

choques e aquecimento por colisões entre as espécies existentes. Os átomos de argônio neutros que são continuamente introduzidos no plasma sofrem colisões com as partículas carregadas que se movem no plasma, aumentando as suas temperaturas. Ocorre também transferência de energia entre as espécies presentes, ionizando o Ar e assegurando assim a continuidade do plasma. O aquecimento gerado nessas colisões pode elevar a temperatura do plasma a 10.000 K, o que garante a completa atomização e/ou ionização da maioria dos elementos presentes.²²

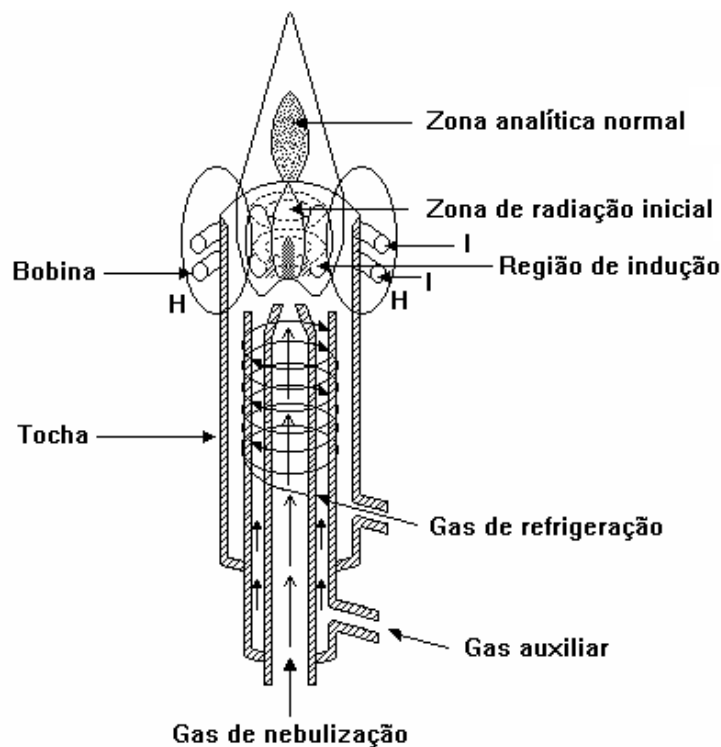


Figura 2. Representação de uma tocha de ICP. H representa o campo magnético induzido e I a bobina de indução. *Adaptada de Jarvis et al.*³⁷

Um plasma visualmente estável é mantido ao longo da tocha, devido à força suficientemente alta do campo eletromagnético e a introdução simétrica de argônio. A corrente elétrica é mais intensa na periferia do plasma, a qual fornece a distinta configuração anular do plasma. Com esse tipo de estrutura, assegura-se a eficiente introdução do aerossol da amostra no canal central do plasma, o que garante a dessolvatação e vaporização da amostra, bem como a atomização, excitação e ionização dos elementos de interesse presentes na mesma.¹¹

O plasma de Ar possui características fundamentais importantes, entre elas destacam-se a temperatura do gás (T_g), temperatura do elétron (T_e) e a densidade eletrônica (n_e). O plasma exibe alta temperatura do gás (4500 a 8000 K) e do elétron (8000 a 10000 K) e, havendo um longo tempo de residência do aerossol da amostra dentro do plasma (2 a 3 ms), ocorre a sua completa vaporização e a atomização/ionização dos elementos presentes. Com isto, as interferências químicas no plasma são reduzidas e, devido à alta densidade eletrônica (cerca de 10^{15} elétrons por cm^3) no ICP de Ar, as interferências de ionização são pequenas em comparação com a espectrometria de chama, onde a densidade eletrônica é menor (cerca de 10^{15} elétrons por cm^3).¹¹

Um grupo de eventos complexos ocorre para converter o material da amostra sob a forma de solução até obter-se átomos e íons no plasma. Na Figura 3 é mostrada uma representação esquemática da introdução da amostra no plasma em ICP OES. Inicialmente, a solução da amostra é bombeada para o nebulizador por uma bomba peristáltica através de um tubo capilar (flexível), cuja vazão pode ser variada em cerca de $1,20 \text{ mL min}^{-1}$ quando são usados nebulizadores pneumáticos (PN) e $2,50 \text{ mL min}^{-1}$ mediante o uso de nebulizador ultra sônico (USN). O nebulizador converte a amostra em um fino aerossol (gotículas dispersas em gás), cujas partículas são separadas adequadamente por uma câmara de nebulização, sendo as gotículas com tamanho médio maior do que 10 a 20 μm descartadas. Isto é, somente uma fração da solução (da ordem de 2 a 5%)³ é efetivamente introduzida no plasma. A eficiência da nebulização em converter a solução em aerossol é afetada por parâmetros como a viscosidade e tensão superficial da solução, vazão da amostra e dos gases na câmara de nebulização, assim como tipos de câmaras de nebulização e nebulizadores utilizados.²²

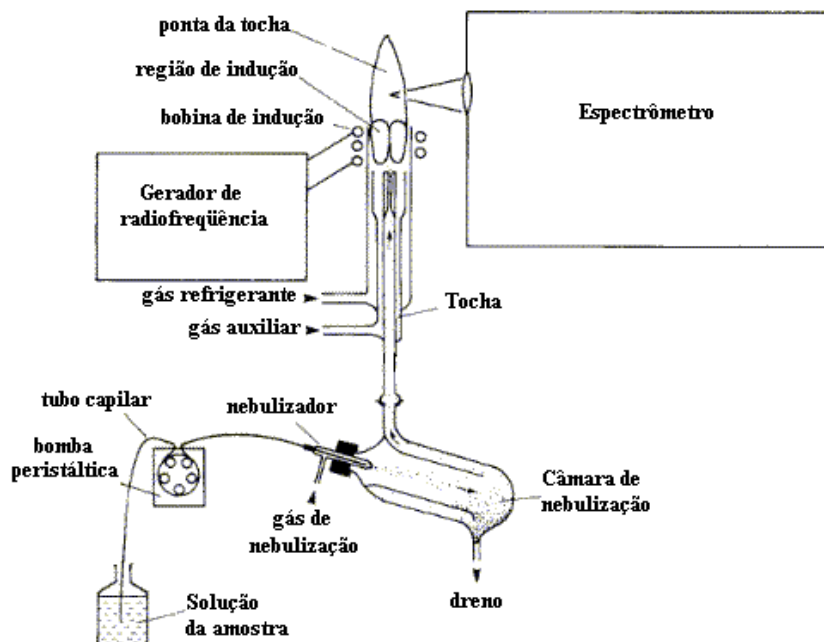


Figura 3. Representação esquemática do sistema de introdução da amostra em ICP OES, utilizando câmara de nebulização de duplo passo e nebulizador concêntrico do tipo Meinhard. Adaptada de Jarvis e Jarvis.³⁸

No transporte, o aerossol participará de uma série de eventos físicos, conforme esquematizados na Figura 4. Gotículas do aerossol de tamanhos uniformes são inicialmente dessolvatadas no plasma à alta temperatura,²² removendo o solvente da amostra, resultando em partículas de sais microscópicas. A vaporização das partículas sólidas após a dessolvatação é a próxima etapa envolvida no processo de emissão. A dissociação dos compostos em átomos livres dá-se em uma região do plasma onde o elemento M, no estado fundamental, está apto para absorver radiação de determinado comprimento de onda. Após o aerossol da amostra ser dessolvatado, vaporizado e ocorrer a atomização dos elementos, estes podem sofrer excitação ou ionização. Estes processos não são facilmente compreendidos, mas acredita-se que a maioria das excitações e ionizações no ICP resultam de colisões de átomos do analito com elétrons energéticos.³⁶ No estágio final há a emissão de radiação, a qual é detectada pelo detector do instrumento.

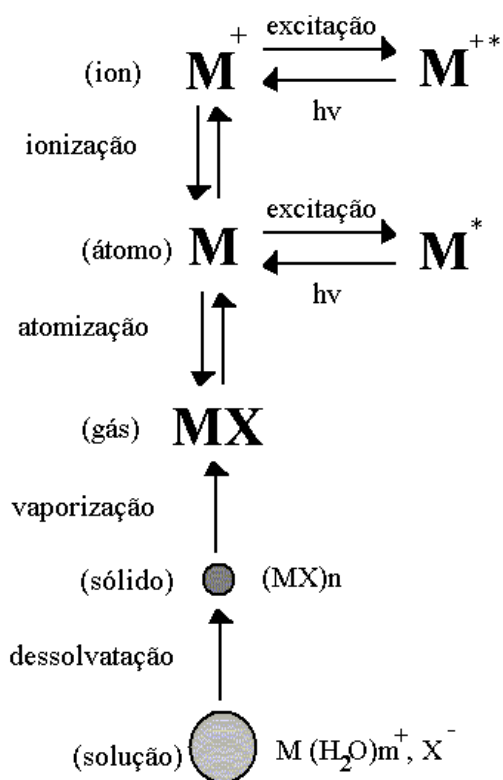


Figura 4. Representação dos processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma. Adaptada de Boss e Fredeen.³⁶

1.2.2 Arranjos dos espectrômetros

A radiação emitida pelo analito é medida na região do plasma conhecida como zona analítica normal (Figura 2), onde as temperaturas ficam em torno de 6500 a 6800 K. A radiação emitida é direcionada para o sistema óptico do espectrômetro, constituído de uma fenda de entrada que seleciona a radiação que preenche a fenda, a qual deve estar alinhada para focalizar a região do plasma onde a emissão do analito é maior e a intensidade do sinal de fundo menor. Um espelho colimador é necessário para produzir um feixe paralelo que atinge o elemento dispersivo (grade, rede ou prisma) que separa as radiações por comprimentos de onda.¹⁰ Conforme o sistema óptico, os espectrômetros de ICP OES são classificados em simultâneos (medem todos os comprimentos de onda ao mesmo tempo) e seqüenciais (medem todos os comprimentos de onda, mas um após o outro). Os

espectrômetros seqüenciais foram mais utilizados, devido a sua flexibilidade espectral, ou seja, não possuem limitações quanto ao comprimento de onda de interesse.³⁶ Mas, quando comparados com sistemas de medição simultânea, o consumo de amostra é maior, bem como o tempo de análise, aumentando os custos operacionais.³⁸ Um exemplo de arranjo seqüencial é mostrado na Figura 5, onde a radiação emitida pelo plasma passa inicialmente através da fenda de entrada do monocromador. Esse monocromador possui dois dispositivos de dispersão: uma grade de difração (Echelle) e um prisma baseado na configuração de Littrow. O comprimento de onda é selecionado pela simultânea rotação do prisma e da grade Echelle que permitem decompor o espectro da radiação incidente e isolar o comprimento de onda de interesse. A grade Echelle gera um arranjo bidimensional do espectro e as diferentes ordens espectrais são separadas pelo prisma, produzindo alta resolução, minimizando a superposição de linhas e, conseqüentemente, a interferência espectral.¹⁰ O sistema óptico opera à pressão atmosférica, sob vácuo ou purgado por um gás inerte (geralmente, N_2) para evitar a absorção da radiação ultravioleta (UV) pelos componentes do ar.¹⁰

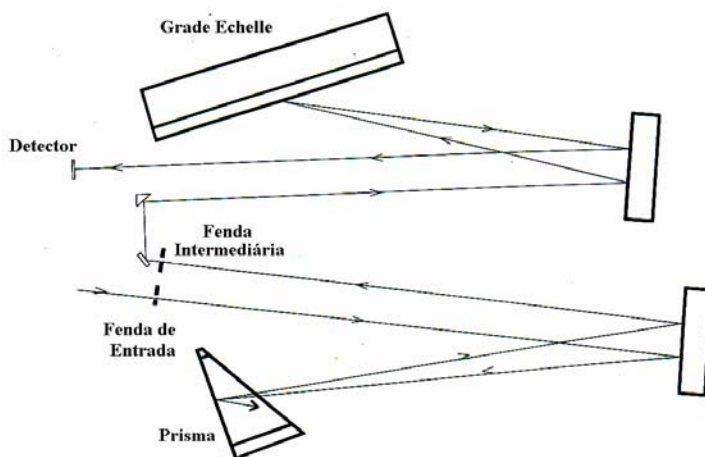


Figura 5. Representação de um arranjo de um sistema óptico com prisma de Littrow e grade Echelle de um espectrômetro seqüencial. *Adaptada da referência 39.*

Vale salientar que uma característica muito importante dos espectrômetros atuais é o seu poder de resolução, sendo esta definida como a habilidade de separar dois comprimentos de onda muito próximos. As linhas de emissão possuem uma largura de

poucos picômetros e, assim sendo, o sistema ótico deveria ter esse grau de resolução, o que é importante para evitar interferência espectral. Para se obter uma boa resolução deve haver uma pequena distância entre as ranhuras da grade, uma pequena fenda de entrada e de saída no monocromador, uma grande lente focal e altas ordens espectrais.¹

No esquema mostrado na Figura 5 as radiações UV e visível (VIS) separadas são direcionadas para um detector de estado sólido CCD (*Charge Coupled Device*). Os detectores possuem a função de converter os fótons incidentes em sinal elétrico. No caso do CCD, os fótons de radiação proveniente da emissão do analito atingem a área fotosensível do detector (Figura 6), onde elétrons livres são produzidos em cada um dos milhares de pixels do detector. Os elétrons se acumulam como cargas elétricas durante um determinado período de integração. Ao final desse período a carga elétrica é transferida para um dispositivo eletrônico de processamento de sinal. O processo de leitura das cargas acumuladas é extremamente rápido e possui baixo ruído associado. Para uma melhor *performance* e redução dos níveis de ruído o detector CCD é resfriado entre -7 e -8 °C, através de um resfriador Peltier.³⁹ Esse resfriador utiliza dois materiais diferentes, e na junção desses materiais é aplicada uma diferença de potencial, produzindo uma corrente elétrica, ocorrendo assim o efeito Peltier. Nesse efeito, as cargas livres transportam energia associada a estas cargas, as quais diferem nos vários tipos de materiais. Quando uma carga muda, de um material para outro, na junção ocorre absorção ou emissão de calor, dependendo da direção da corrente. O resfriador Peltier é versátil, pois basta inverter o sentido da corrente que ele passa a trabalhar como aquecedor ou resfriador.

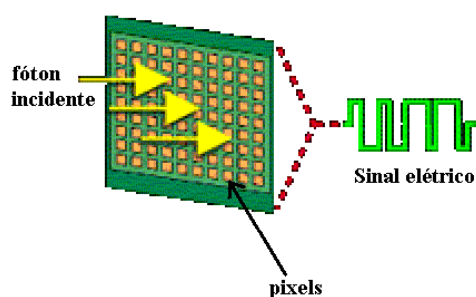


Figura 6. Esquema de um detector confeccionado de material semi-condutor, que converte a radiação (fótons) de emissão do analito em sinal elétrico.

Com o desenvolvimento de novos detectores, os espectrômetros simultâneos tornam-se ainda mais versáteis, uma vez que um grande número de linhas espectrais pode ser monitorado simultaneamente. Isto não era possível nos espectrômetros equipados com fotomultiplicadoras para a detecção do sinal, uma vez que para cada comprimento de onda era necessário um detector. Desta forma, era necessário definir previamente quais os elementos a determinar, antes da fabricação do instrumento. Na Figura 7 é mostrado um esquema do sistema óptico de um espectrômetro simultâneo, com um arranjo baseado no círculo de Rowland, onde as fotomultiplicadoras foram substituídas por CCDs, permitindo assim a determinação simultânea de quantos comprimentos de onda forem requeridos. Desta forma, atualmente, a principal desvantagem dos espectrômetros simultâneos em relação aos sequenciais é somente o custo mais elevado.

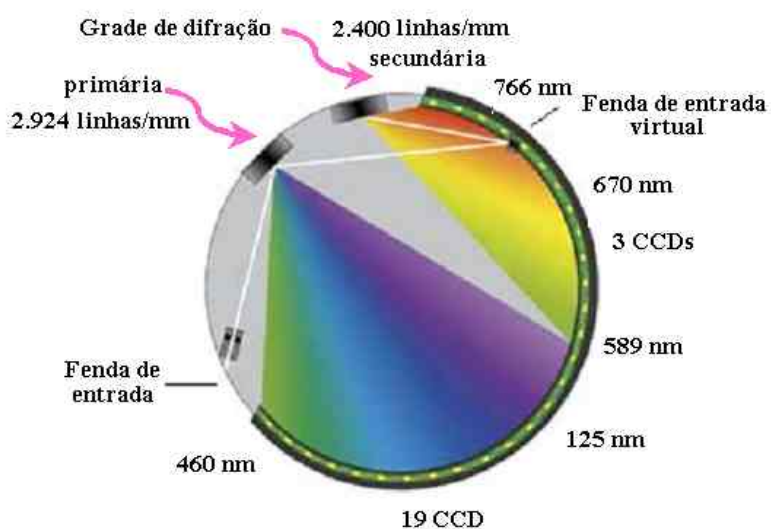


Figura 7. Representação esquemática de um sistema óptico de espectrômetro simultâneo com círculo de Rowland. *Adaptada da Spectro Instruments.*⁴⁰

A maioria das linhas de emissão usadas analiticamente em ICP OES encontram-se na região entre 190 e 450 nm do espectro eletromagnético, sendo os espectrômetros otimizados para operar nessa região. Entretanto, linhas de emissão entre 160 e 190 nm e acima de 450 nm são consideradas importantes no ICP. Mas na região entre 160 e 190 nm, as radiações eletromagnéticas são facilmente absorvidas por componentes do ar, sendo

necessário purgar a parte ótica do espectrômetro com gás (N_2 ou Ar), ou remover o ar com um sistema que produz vácuo.³⁶

Conforme já discutido, o plasma pode ser visto radialmente ou axialmente. Quando o plasma é visto radialmente apenas um pequeno ângulo da radiação é focalizado, o qual está disposto de maneira perpendicular em relação ao canal central do plasma (na zona analítica normal), representado na Figura 8. A configuração radial é recomendada quando as amostras possuem matrizes complexas como, por exemplo, sedimento marinho.⁴¹

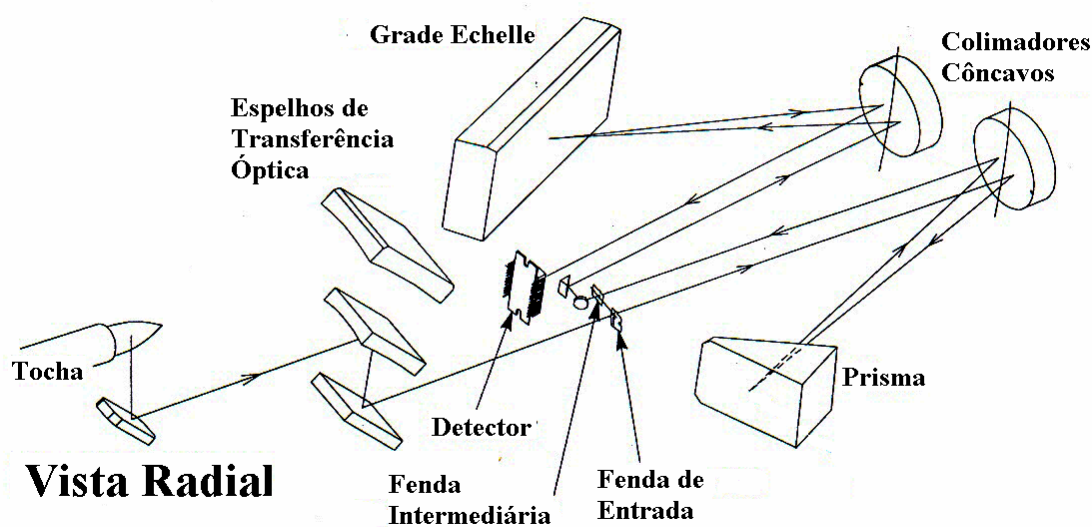


Figura 8. Configuração com vista de observação radial do plasma. *Adaptada da referência 39.*

Na configuração axial, o plasma é visto ao longo do seu canal central, como mostrado na Figura 9. A troca da vista de observação pode ser feita pela mudança automática dos espelhos, utilizando-se um único instrumento. Entretanto, dependendo do fabricante, o plasma é visto radialmente quando a tocha é posicionada verticalmente e é visto axialmente quando esta é posicionada horizontalmente. Neste caso, em cada instrumento uma única vista de observação é possível. Conforme já citado, a configuração axial leva a um aumento da sensibilidade em aproximadamente uma ordem de magnitude.¹ Os LDs são também melhorados por esse fator quando comparados à configuração radial. Com essas vantagens, a vista axial do plasma é preferida para a determinação de elementos

traço. Entretanto, pode não ser adequada quando a matriz da amostra é complexa e a solução da amostra apresenta alto teor de sólidos dissolvidos.^{2,42}

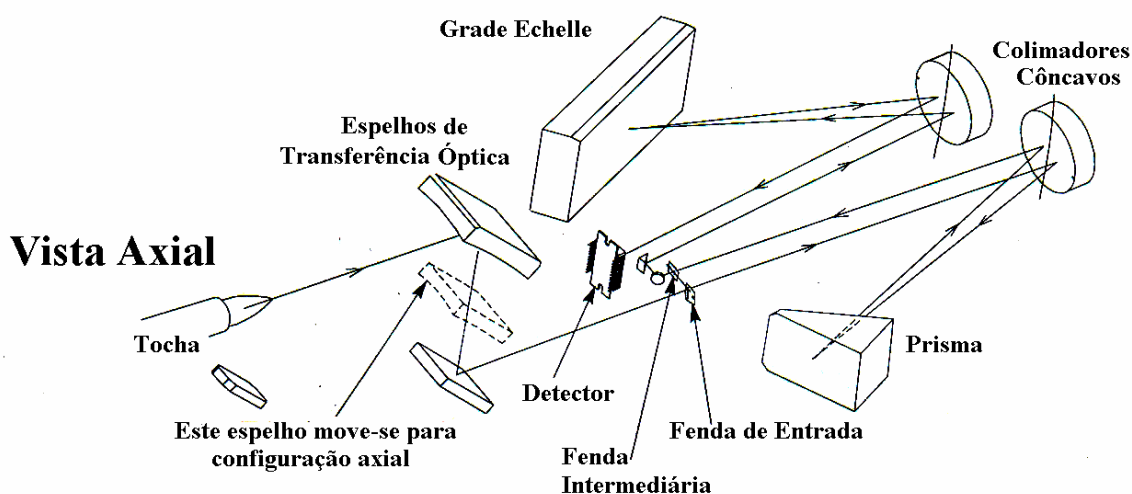


Figura 9. Configuração com vista de observação axial do plasma. *Adaptada da referência 39.*

A idéia de fazer medições mediante a vista axial do plasma foi proposta ainda na década setenta,⁴³ mas apesar da melhor sensibilidade, o desempenho do sistema como um todo foi pior, devido ao aumento das interferências. Após duas décadas, esta proposta tornou-se viável devido ao desenvolvimento de sistemas que removem a cauda do plasma, como o ilustrado na Figura 10, em que a cauda do plasma (zona mais fria e onde há maior interferência) é cortada com o auxílio de um gás, minimizando as interferências causadas pela auto-absorção e recombinação de átomos.²

Comparações entre as vistas axial e radial do plasma em relação a figuras de mérito como LD, precisão e faixa dinâmica de trabalho vem sendo realizadas no decorrer dos anos.^{2,3,44} Silva et al.² estudaram as duas configurações, utilizando equipamentos com detector de estado sólido, variando o diâmetro do injetor (2,3 mm para a vista axial e 1,4 mm para a vista radial) para a avaliação dos LDs do Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn em amostras de fígado bovino e folhas de maçã certificadas. Obtiveram resultados concordantes com os certificados, demonstrando que a *performance* analítica de ambas as configurações não foi comprometida. Concluíram que, embora os resultados fossem semelhantes, a configuração

axial mostrou-se com poder de detecção muito melhor, em comparação com a vista radial, independentemente da complexidade da amostra.

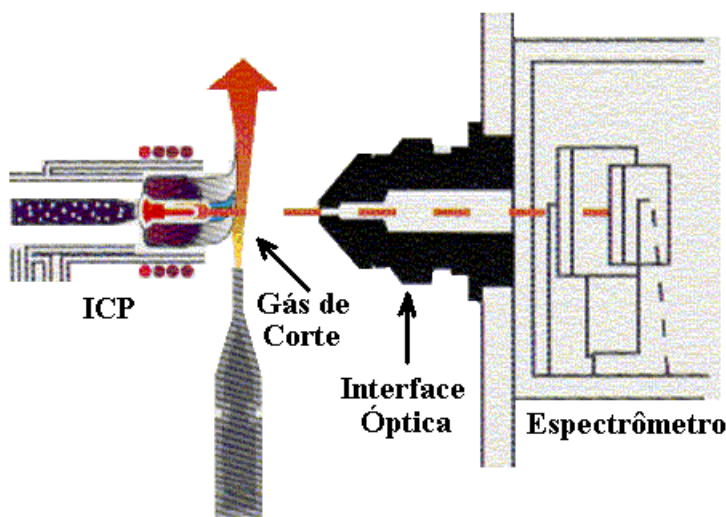


Figura 10. Representação do corte da cauda do plasma mediante uso de gás. *Adaptada de Boss e Fredeen.*³⁶

1.3 SISTEMAS DE INTRODUÇÃO DA AMOSTRA

O sistema mais comum de introdução de amostras líquidas no plasma consiste de nebulizador e câmara de nebulização, como mostra a Figura 3. As amostras são transportadas para o plasma com o auxílio de um gás inerte, através do tubo central da tocha (Figura 2). A introdução da amostra no plasma tornou-se uma etapa importante, pois nesta etapa também há muito ruído. Em muitos casos, essa etapa limita a exatidão, a precisão e os LDs das medidas por ICP OES, uma vez que deve ser transferida uma porção reprodutível e representativa da amostra para o plasma.

1.3.1 Introdução de amostras líquidas

O desempenho analítico é diretamente afetado pela qualidade do aerossol gerado a partir da solução da amostra, sendo a qualidade deste melhorada pela seleção das gotas maiores, por meio de câmara de nebulização. Entre as propriedades mais importantes do

aerossol destacam-se o tamanho e a distribuição das gotículas, que dependem do tipo de solvente. A qualidade do aerossol produzido também depende do nebulizador, enquanto que a seleção das gotas a serem transferidas para o plasma depende da câmara de nebulização.¹⁰ A introdução de grandes quantidades de aerossol da amostra no plasma afetará a energia requerida para desenvolver todos os processos físico-químicos (dessolvatação, vaporização, etc), levando até mesmo à extinção do plasma.³⁶

1.3.1.1 Nebulizadores

Os nebulizadores, responsáveis pela conversão da amostra em aerossol, possuem uma variedade de configurações e os tipos empregados variam conforme a natureza da amostra e/ou pelo fato da solução conter sais, ácidos ou solvente orgânico.²² Cada tipo de solução pode possuir propriedades diferentes como viscosidade, tensão superficial, densidade e concentração de sólidos dissolvidos, necessitando-se de diferentes tipos de nebulizadores para se obter alta eficiência no transporte da amostra até o plasma. Essas propriedades físicas influenciam na quantidade de aerossol que é transportada até o plasma e, conseqüentemente, sobre o sinal medido.¹

Os nebulizadores mais empregados são os pneumáticos (PN)^{9,14,45} e em segundo lugar os ultra-sônicos (USN).⁸⁻²² Outros tipos de nebulizadores como o de alta eficiência (HEN)¹¹ termospray^{11,46,47} e geração direta de hidretos (DHGN),^{48,49} também podem ser empregados, dependendo do tipo de amostra e elementos a determinar.

Nos nebulizadores pneumáticos a solução da amostra é aspirada por um tubo capilar com o auxílio de uma bomba peristáltica. O gás de nebulização em alta velocidade divide o líquido em pequenas gotas, que são então separadas pela câmara de nebulização, a qual permite que somente gotículas com cerca de 10 μm de diâmetro ou menos cheguem ao plasma. O diâmetro médio das gotículas do aerossol introduzido no plasma é de 2 μm , permitindo uma eficiente vaporização e excitação dos analitos durante o tempo de residência no plasma (3 - 5 milissegundos). Em geral, os nebulizadores pneumáticos são fáceis de serem empregados, mas a eficiência no transporte do aerossol até o plasma é baixa (2 a 5%)³, o que diminui muito a sensibilidade.

Três tipos básicos de nebulizadores pneumáticos são empregados em ICP OES: os concêntricos (tipo Meinhard), o “cross flow” (fluxo cruzado) e o Babington. Os nebulizadores pneumáticos podem ser operados com vazões de gás de, no mínimo, $0,5 \text{ L min}^{-1}$ para garantir um bom desempenho.¹

O nebulizador concêntrico (Fig.11) possui um canal interno por onde a amostra é conduzida através de arraste por gás pressurizado, geralmente argônio, que passa em alta velocidade pelo tubo externo e quebra o líquido, convertendo a amostra em aerossol. Esse tubo pode ser confeccionado de diferentes materiais, conforme a natureza da amostra que se deseja analisar.

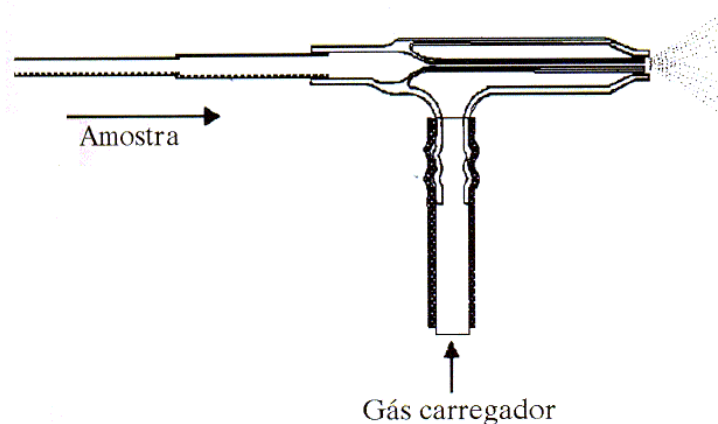


Figura 11. Nebulizador concêntrico (Tipo Meinhard). *Adaptada de Cienfuegos e Vaitsman.*²²

Os nebulizadores pneumáticos concêntricos podem ser encontrados sob muitas configurações: do tipo A, C e K, distinguindo-se apenas na extremidade onde ocorre a nebulização da amostra (bocal), como mostra a Figura 12.

Os nebulizadores com extremidades do tipo A foram os primeiros a serem desenvolvidos e são os mais empregados. Podem aspirar até 1 mL min^{-1} de solução e são calibrados para essa vazão, a mesma empregada para os nebulizadores do tipo C. Os nebulizadores do tipo K são mais utilizados para amostras contendo um teor de sólidos dissolvidos maior, até 5%.²² Este difere dos tipos A e C, necessitando ser calibrado com vazão de solução a $0,7 \text{ L min}^{-1}$. Já os nebulizadores do tipo C apresentam maior eficiência quando a amostra apresenta teores de sólidos dissolvidos de até 1 % .

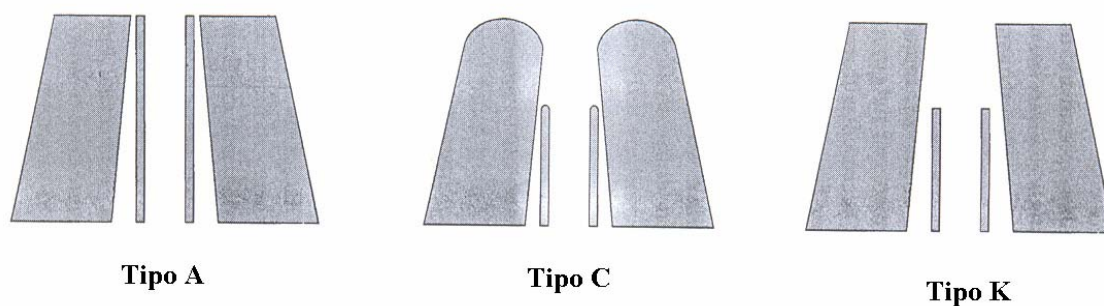


Figura 12. Configuração dos nebulizadores concêntricos em relação ao tipo de bocal. Adaptada de Montaser.¹¹

Estudos realizados com os três tipos de bocal revelaram que configurações do tipo C e K melhoram os valores de desvio padrão relativo (RSD), que são 20% mais baixos daqueles encontrados quando é utilizado nebulizador com bocal do tipo A.¹¹ Para a maioria dos tipos de bocal a precisão piora quando são requeridas altas ou baixas vazões, embora a altas vazões o grande volume de pequenas gotas produzidas melhore o sinal analítico. Os nebulizadores concêntricos possuem limitações quanto à aspiração de amostras muito concentradas ou com partículas em suspensão, pois estas ocasionam entupimentos do canal interno. Outra limitação é a utilização de ácido fluorídrico, devido à reação que ocorre com o vidro, se o nebulizador não for constituído de polímeros orgânicos.²²

Outros nebulizadores concêntricos foram desenvolvidos para baixo consumo de amostra⁵⁰ como, por exemplo, o nebulizador microconcêntrico (MCN),^{1,11} onde o consumo de amostra é de 2 a 100 $\mu\text{L min}^{-1}$, sendo ideal quando se dispõe de pouco volume da mesma (por exemplo, saliva, sangue). O nebulizador microconcêntrico apresenta desempenho analítico similar ao dos nebulizadores concêntricos,²² sendo confeccionado em FEP (flúor etileno propileno) o que o torna resistente ao ataque por ácidos concentrados, principalmente ao ácido fluorídrico.^{1,50}

Em trabalhos de rotina, o nebulizador “cross flow” é bastante empregado. Este tipo de nebulizador possui dois capilares de um polímero orgânico (FEP) com uma esfera oca de safira na ponta de cada capilar, os quais se encontram em um ângulo de 90°, onde o tubo vertical é para a amostra líquida e o outro tubo é para o gás de nebulização, como mostra a

Figura 13. A amostra líquida é bombeada para encontrar um jato de gás em alta velocidade, que quebra a solução da amostra e a transforma em aerossol. A vazão do gás de nebulização é designada para operar de 0,5 a 1,0 L min⁻¹, enquanto que a vazão do líquido é de 1 a 3 mL min⁻¹.¹ Quando esses nebulizadores foram desenvolvidos a posição dos capilares não era fixa, sendo possível fazer ajustes na posição destes para se obter um melhor desempenho. Esses ajustes afetavam a estabilidade do nebulizador e pioravam a reprodutividade dos resultados,^{11,51,52} caso houvesse o movimento do capilar. Atualmente, esses nebulizadores já são comercializados com os capilares fixos, obtendo-se uma melhoria de 50% no sinal analítico, além de melhor precisão.^{51,52} O amplo diâmetro do orifício por onde passa o líquido e a longa distância entre o capilar da amostra e o do gás de nebulização rende ao nebulizador “cross flow” a resistência a depósitos de sais, ou seja, esse nebulizador é menos susceptível a entupimentos em relação a outros nebulizadores pneumáticos, como por exemplo, o nebulizador concêntrico.⁵³

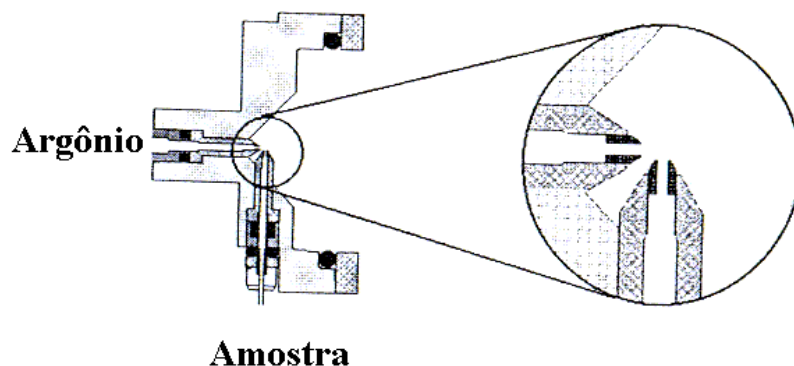


Figura 13. Representação do nebulizador “cross flow”. No detalhe, a posição dos capilares (ângulo de 90°) é mostrada à direita. *Adaptada de Nölte.*¹

Um outro tipo de nebulizador pneumático bastante usado em ICP OES é o nebulizador Babington, mostrado na Figura 14. Este foi primeiramente desenvolvido para nebulizar óleos de queimadores industriais, sendo atualmente também empregado para análise de amostras contendo altas concentrações de sólidos dissolvidos e ácido fluorídrico.^{23,54} O nebulizador Babington consiste de uma esfera oca na qual o gás em alta pressão é forçado a passar através de um pequeno orifício na superfície da esfera. O tubo da amostra está em ângulo reto com o orifício da esfera, por onde passa o gás de nebulização.

A amostra líquida flui na forma de um filme fino sobre a superfície da esfera e entra em contato com o gás (geralmente argônio), onde então o aerossol é formado. Esse nebulizador é menos susceptível a entupimentos por material suspenso na solução da amostra, devido ao fato de possuir diâmetro interno de 1 a 2 mm e, sendo assim, pode também ser empregado para nebulizar líquidos muito viscosos.²² O nebulizador Babington é feito a partir de polímeros à base de fluorcarbonatos, o que permite sua utilização para soluções altamente corrosivas.

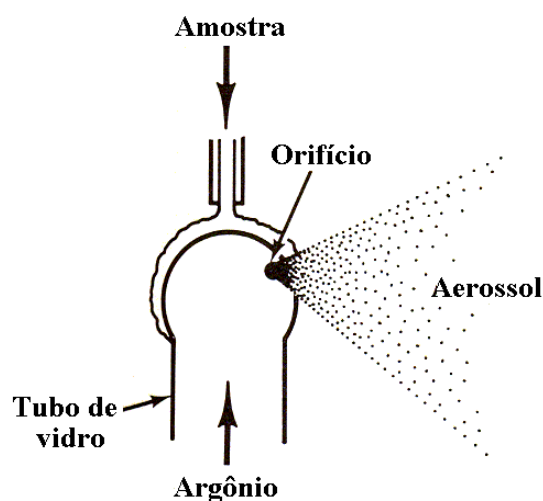


Figura 14. Esquema do nebulizador Babington. *Adaptada de Boss e Fredeen.*³⁶

Uma variação do nebulizador Babington é o nebulizador V-groove⁵⁶ mostrado na Figura 15. O nebulizador V-groove, assim como o Babington, é usado principalmente para a nebulização de soluções que contêm alto teor de sais e material particulado^{50,55,56} e opera com taxas de alto consumo de amostra (acima de 4 mL min^{-1}).^{36,38} Outros nomes para o nebulizador V-groove incluem o nebulizador Babington modificado, nebulizador de alto teor de sólidos e nebulizador de sólidos dissolvidos máximo.³⁶ As principais desvantagens do nebulizador V-groove são a formação de depósito nas proximidades da saída de gás⁵⁶ e inadequação para soluções aquosas diluídas, devido à pobre precisão dos resultados e aumento dos efeitos de memória.³⁸ Na literatura são reportadas outros nebulizadores usados para introduzir no plasma soluções contendo alto teor de sólidos dissolvidos e particulados, como, por exemplo, o nebulizador GemCone[®]⁴¹ mostrado na Figura 16. Neste nebulizador a amostra passa pelo canal interno e na saída deste encontra-se com o gás nebulizador que

passa por um outro canal a uma pressão maior, gerando o aerossol. O entupimento deste nebulizador é difícil de ocorrer, devido ao fato de o diâmetro do capilar interno ser relativamente grande. O nebulizador GemCone[®] tem sido utilizado na determinação de diversos elementos em sedimento marinho, cuja solução obtida da amostra possui alta concentração de sólidos dissolvidos e ácidos, incluindo o fluorídrico.⁴¹

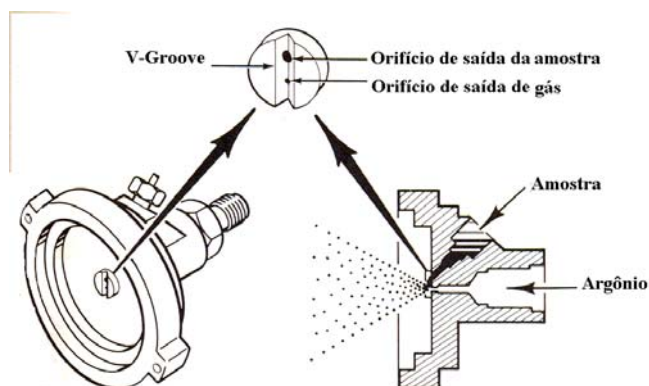


Figura 15. Nebulizador V-groove. A figura à esquerda mostra o nebulizador adaptado à câmara de nebulização. *Adaptada de Boss e Fredeen.*³⁶

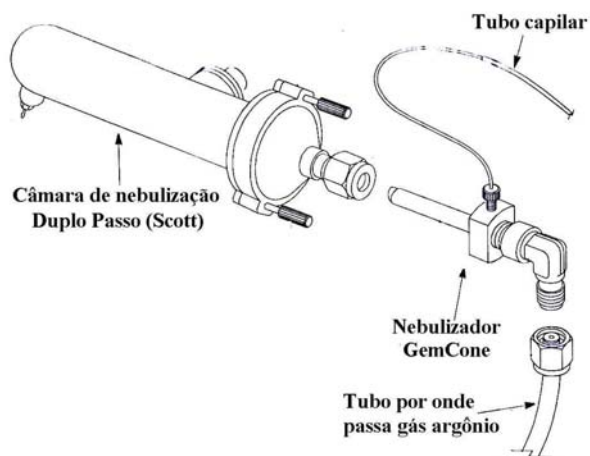


Figura 16. Nebulizador GemCone[®] acoplado a câmara de duplo passo (Scott). *Adaptada da referência 39.*

Outro nebulizador importante que pode ser empregado para a introdução da amostra no plasma é o nebulizador ultra-sônico, sendo mostrado um modelo do mesmo na Figura 17. Este é recomendado para a análise de amostras com concentrações muito baixas dos analitos, e quando a sensibilidade mediante o emprego dos nebulizadores convencionais não é suficiente.²² No USN, a amostra é bombeada até o nebulizador por uma bomba peristáltica, seguindo até a membrana de um transdutor piezelétrico, que vibra na frequência do ultra-som, entre 200 kHz e 10 MHz.¹¹ A agitação dessa membrana quebra o filme líquido da solução em gotas extremamente finas, as quais são lançadas na câmara de nebulização. O aerossol é, então, conduzido com o auxílio do gás de nebulização até um tubo em formato de “U” aquecido à cerca de 140 °C, onde ocorre a etapa de remoção do solvente (tipicamente água), chamada de dessolvatação. Após essa etapa, o aerossol é levado até um condensador, o qual possui a função de eliminar mais solvente antes que este alcance o plasma. A etapa de remoção do solvente é vantajosa, pois é possível remover solventes orgânicos como, por exemplo, metanol, que desestabiliza o plasma.¹ Em contrapartida, a remoção da água (solvente) pode ter efeitos desvantajosos, uma vez que o vapor da mesma aumenta a densidade eletrônica no plasma e mantém constante as condições de excitação no mesmo.^{1,11,57}

Diversos estudos comparativos entre nebulizadores pneumáticos e ultra-sônicos já foram realizados.^{9,14-17} Na geração de aerossol no USN, gotas extremamente pequenas são produzidas e a quantidade de amostra transportada até o plasma é grande em comparação ao PN, melhorando a sensibilidade e o LD.¹⁶ A eficiência do transporte do analito até o plasma, quando o USN é empregado, é por volta de 20%,^{16,20,23} consideravelmente superior a dos nebulizadores convencionais (1 a 5%).^{9,20} Uma melhor eficiência de transporte pode ser obtida com os nebulizadores convencionais quando há o aquecimento da câmara de nebulização e, se as soluções forem reduzidas a poucos microlitros (5 a 20 $\mu\text{L min}^{-1}$), não é necessária a dessolvatação do aerossol.¹¹

O USN também possui a vantagem de não depender da vazão do gás de nebulização para a formação do aerossol como no caso dos nebulizadores pneumáticos, pois o aerossol no USN é produzido por vibração de um cristal.^{1,14,20}

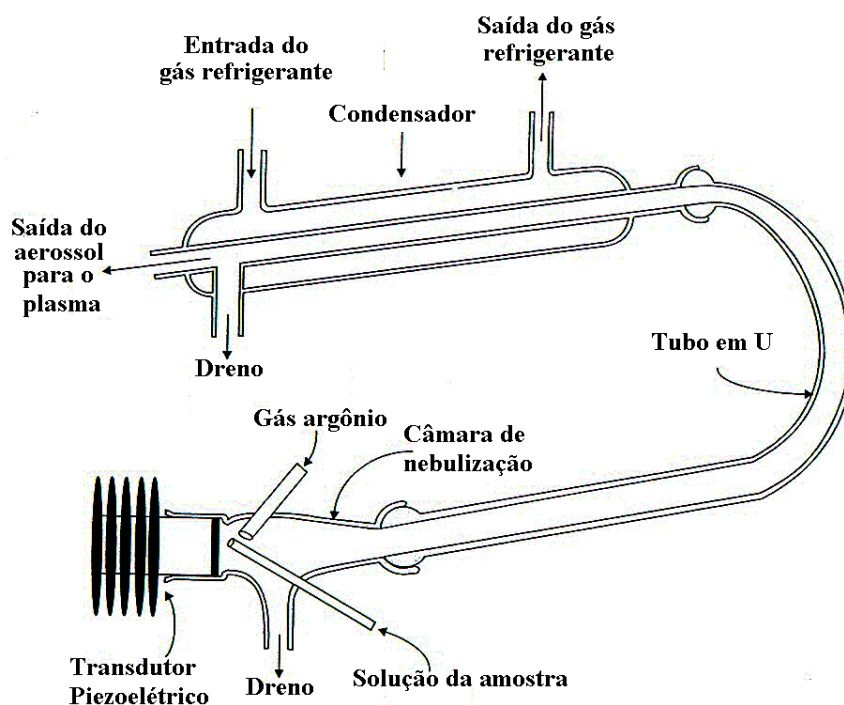


Figura 17. Esquema de um nebulizador ultra-sônico com sistema de dessolvatação. Adaptada de Montaser.¹¹

Uma característica comum do USN era o uso de um sistema de resfriamento por água, localizado atrás do transdutor. Entretanto, muitos problemas surgiram devido ao emprego desse sistema, tais como corrosão e curto circuito.¹⁶ Houve, então, a necessidade de desenvolver um dispositivo que resfriasse o transdutor sem prejudicá-lo,^{16,18} como, por exemplo, emprego de ar como agente refrigerante. Atualmente o dispositivo a ar dissipa o calor, regula a potência do transdutor e a temperatura de resfriamento e aquecimento do sistema de dessolvatação. Essas modificações aumentam a vida útil do transdutor, além de melhorar a precisão dos resultados.¹⁸ Castillo *et al.*¹⁶ utilizaram USN com resfriamento por ar, onde cerca de 1 L min^{-1} foi suficiente para adequada refrigeração. A câmara de nebulização foi também resfriada a temperaturas abaixo de 0°C . Nestas condições observaram que a razão sinal ruído foi 20 a 100 vezes melhor, em relação aos nebulizadores pneumáticos “cross flow” e microconcêntrico. O aumento da sensibilidade foi cerca de 2 ordens de magnitude e os LDs foram 5 a 20 vezes melhores. Ainda assim, os valores não

foram tão bons como o esperado, devido às limitações do espectrômetro de ICP OES utilizado.

A natureza da amostra influencia na formação do aerossol e sensibilidade, podendo deteriorar a precisão e exatidão quando o USN é utilizado.^{13,17} Além disso, na determinação de alguns elementos como o As, por exemplo, é observado que a sensibilidade depende do estado de oxidação do elemento. Nesse caso, a sensibilidade para o As(V) é cerca de 30% maior do que para o As(III). Conseqüentemente, as amostras devem ser tratadas com agente oxidante antes de o As ser medido por ICP OES, se for utilizado USN para a introdução da amostra no plasma.¹ Efeitos de memória podem ocorrer quando gotas residuais da solução previamente nebulizada permanecem na área da membrana de dessolvatação ou em áreas inativas da superfície do tubo de quartzo.²⁰ Problemas de entupimento por depósitos de sais e ácidos húmicos podem ocorrer no USN, reduzindo a amplitude da vibração da membrana e diminuindo drasticamente a eficiência de nebulização.¹

1.3.1.2 Câmaras de nebulização

Os nebulizadores pneumáticos produzem um aerossol altamente disperso e com gotículas de até 100 µm de diâmetro,¹¹ sendo a maioria das partículas retidas pela câmara de nebulização aquelas com diâmetro menor do que 10 µm,³⁶ quando se emprega a combinação de PN e câmara de nebulização convencionais.^{1,22} Para aumentar a produção de aerossol, anteparos são colocados em algumas câmaras de nebulização, onde o aerossol primário colide com o anteparo e seu impacto produz um segundo aerossol melhor distribuído e com gotas menores, melhorando a reprodutibilidade do sinal analítico.¹

As câmaras de nebulização Scott e ciclônica são as mais freqüentemente utilizadas em ICP OES, sendo a Scott uma câmara de duplo passo, que consiste essencialmente de dois tubos concêntricos (Fig. 18). O aerossol produzido pelo nebulizador acoplado à câmara de nebulização choca-se com os anteparos; com o impacto há a separação das gotículas. O aerossol que não condensa passa pela região entre os tubos e alcança o plasma, e as gotas que condensam são drenadas e descartadas. Essa câmara é construída à base de um polímero orgânico (Ryton[®]) que a torna resistente a diversos tipos de ácidos e solventes presentes nas amostras, principalmente aquelas contendo ácido fluorídrico.²²

Câmaras de nebulização comportam volumes diferenciados de solução da amostra.⁵⁸ As do tipo ciclônica podem conter baixos volumes (50 cm^3) no seu interior, enquanto que as do tipo Scott podem conter o dobro desse volume.

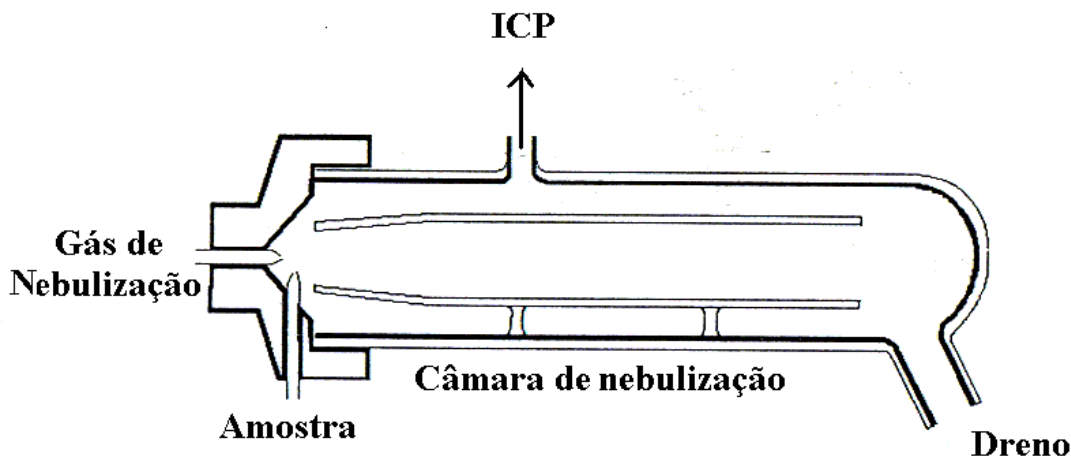


Figura 18. Câmara de nebulização de duplo passo (Scott). *Adaptada de Nölte.*¹

Na câmara ciclônica (Fig.19), utilizada para amostras com baixos teores de sólidos dissolvidos,²² o aerossol entra tangencialmente na câmara, com movimentos espirais. Esses movimentos geram força centrífuga, que lança as gotas nas paredes e, com o impacto, há a separação das gotas maiores.¹¹ No fundo da câmara o aerossol muda de direção e move-se até o topo, na forma de espiral, muito mais compacto e uniforme. As gotas que foram lançadas contra a parede da câmara são conduzidas até um dreno, enquanto que as gotículas mais finas passam através de um tubo de saída e percorrem o caminho até a tocha, passando por todos os processos físicos mostrados na Figura 4, até atingirem o plasma.

É reportado que com o uso de câmara ciclônica a sensibilidade aumenta em cerca de 50% e os LDs são melhorados por um fator de 3, quando nebulizadores com baixo consumo de amostra são usados.⁵⁹ Isto ocorre porque a eficiência da nebulização é aumentada de duas a cinco vezes e os efeitos de matriz são menos pronunciáveis, quando comparados com a câmara Scott.²²

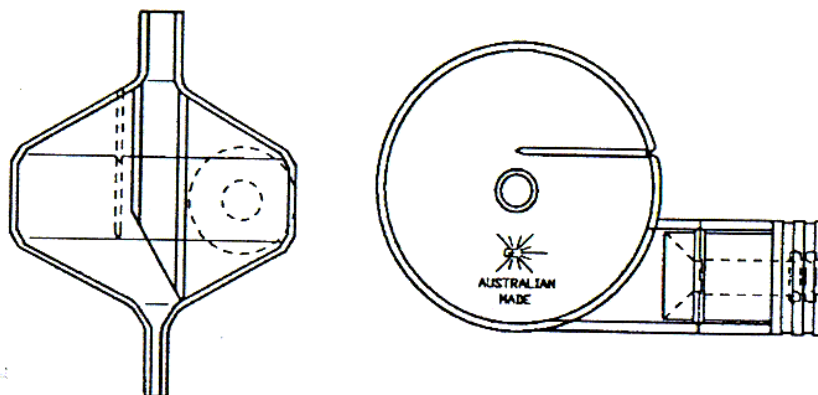


Figura 19. Esquema de uma câmara de nebulização ciclônica. Uma secção transversal é mostrada à esquerda e a vista superior da câmara é mostrada à direita. *Adaptada de Nölte.*¹

Darbha *et al.*⁶⁰ fizeram um estudo visando o melhoramento da sensibilidade da técnica de ICP OES. Neste estudo, a câmara de nebulização acoplada a um nebulizador microconcêntrico foi aquecida até 70 °C e as intensidades dos sinais de nove elementos (Ba, Y, Gd, Pd, In, Mg, Pt, Cd e Zn) foram medidas em diferentes temperaturas do aerossol, sendo variada a vazão do gás de nebulização (70, 125, 180 e 250 $\mu\text{L min}^{-1}$). Observaram que a intensidade do sinal aumentava até a temperatura de 45 °C, e após essa temperatura, uma queda acentuada do sinal analítico era percebida, devido a grande condensação das gotas na saída da câmara de nebulização, diminuindo o transporte do analito para o plasma. Neste estudo um melhoramento da sensibilidade por um fator de 3 a 4 pôde ser constatado, pelo simples aumento da temperatura, sem o uso de sistema de dessolvatação.

Cairns *et al.*⁶¹ relataram o desempenho de uma câmara de nebulização de pequeno volume (8 cm^3) acoplada a nebulizador de baixo consumo (MCN), que opera com uma vazão de amostra de 2 a 100 $\mu\text{L min}^{-1}$. As condições foram otimizadas e a eficiência do nebulizador microconcêntrico e da câmara de nebulização foram medidos mediante a nebulização de 5 mL de água. Verificaram que às temperaturas de 20, 22 e 27 °C a eficiência do transporte foi cerca de 76%, 82% e 87%, respectivamente. Entretanto, a precisão foi pior em relação à câmara convencional quando mediram 22 elementos em água do mar.

Dependendo do modelo da câmara de nebulização, as interferências causadas por ácidos em ICP OES são diferentes. Neste sentido, Todolí e Mermet⁵⁸ realizaram experimentos utilizando as câmaras de nebulização Scott e ciclônica e soluções de HNO₃ com concentrações diferentes (0,9 mol L⁻¹ e 3,6 mol L⁻¹). Constataram que quando comparados à água pura, os ácidos inorgânicos reduzem a intensidade do sinal analítico, pois modificam parâmetros físicos tais como a distribuição do tamanho das gotículas do aerossol primário e terciário e o transporte do analito, e que a interferência da solução ácida é maior em relação à câmara Scott. Estes mesmos autores, ao empregar nebulizador de alta eficiência (HEN), operado a baixas vazões de solução e acoplado à câmara Scott, obtiveram um aerossol de solução de HNO₃ melhor do que o de água. A responsável por esse resultado foi a produção de aerossol com gotas menores, aumentando a densidade da solução pelo ácido presente, devido à divisão das gotas produzida pelas forças elétricas repulsivas.

Baseado no que foi discutido, alguns fatores devem ser considerados na escolha do tipo de câmara de nebulização: efeito de memória, sensibilidade, consumo de amostra, simplicidade mecânica, resistência à corrosão, robustez, entre outros.⁶²

1.3.1.3 Efeitos do tamanho das partículas do aerossol nas análises por espectrometria de plasma

A distribuição do tamanho das partículas do aerossol é um dos parâmetros que mais vem sendo investigados no decorrer dos anos.^{11,61-66} O aumento da sensibilidade, a eficiência da atomização e as interferências químicas produzidas dependem da distribuição do tamanho das gotas introduzidas no plasma.⁶⁰ A introdução de gotas de aerossol maiores no plasma é considerada indesejável pois aumenta a interferência e o ruído, piorando a precisão.⁶⁵ Um estudo detalhado foi realizado por Canals *et al.*,⁶⁴ comparando o desempenho analítico e as características do aerossol produzido em três diferentes nebulizadores (dois nebulizadores do tipo concêntrico e um do tipo “cross flow”). Nesse trabalho eles mediram a distribuição do tamanho das gotas por difração a *laser* em diferentes pontos da câmara de nebulização, avaliando as influências das vazões do gás de nebulização e da amostra, dimensões dos nebulizadores, propriedades físicas dos solventes

(H₂O, n-butanol e metanol) e a distribuição do tamanho das gotas. O tamanho das gotas foi medido nas posições indicadas na Figura 20.

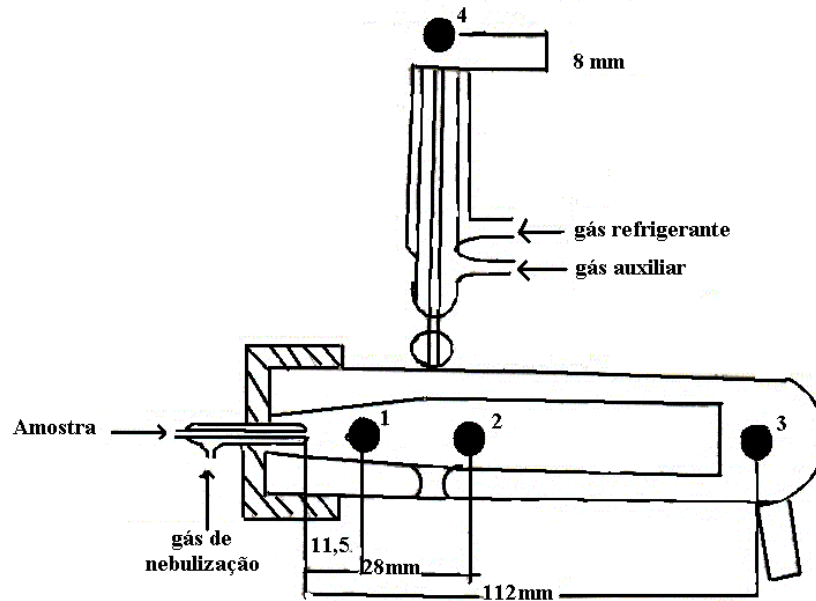


Figura 20. Posições (1, 2, 3 e 4) onde a distribuição do tamanho das partículas do aerossol foi medida. *Adaptada de Canals et al.*⁶⁴

O tamanho médio das partículas ($D_{3,2}$) do aerossol foi calculado através da equação:

$$D_{3,2} = \frac{D_o}{D_m} \frac{\int_{D_o}^{D_m} D^3 n(D) dD}{\int_{D_o}^{D_m} D^2 n(D) dD}$$

onde, D é o diâmetro da gota, $n(D)$ é o número de gotas de diâmetro D , D_o e D_m são os limites de distribuição mais baixos e mais altos, respectivamente.

O aerossol da amostra passa por diversos processos até atingir o plasma: (1) geração de um aerossol primário pelo nebulizador, (2) impacto com a superfície (anteparos ou paredes da câmara de nebulização) para formar um modificado aerossol secundário, (3) passagem ao longo da câmara de nebulização, o que resulta em um aerossol terciário e (4) entrada do aerossol no plasma. A formação do aerossol terciário envolve processos de evaporação, coagulação, deposição inercial, ajustamento gravitacional e perdas por turbulência.^{62,66} As características do aerossol terciário vão depender das características do

aerossol primário e também de fatores que modificam o aerossol primário ao longo da sua trajetória.

Nas posições 1 e 2 mostradas na Figura 20, o diâmetro médio das gotas aumenta, exceto quando a vazão do gás de nebulização é muito baixa. O aumento inicial do tamanho médio das partículas ($D_{3,2}$) pode ser atribuído à coalescência de pequenas gotas. A evaporação do solvente pode produzir um decréscimo do tamanho médio das partículas do aerossol, e quando o aerossol chega à posição 3 o tamanho médio também é diminuído devido ao impacto das gotículas nas paredes da câmara de nebulização. O tempo de residência das gotas nessa parte da câmara é suficientemente baixo e, como resultado das muitas perdas que ocorrem entre as posições 2 e 3, a quantidade de aerossol que chega à posição 3 é bastante baixa. O tamanho da gota é reduzido ainda mais antes desta chegar até a posição 4, devido ao seu impacto contra as paredes da câmara de nebulização. Os autores observaram que a quantidade de solvente que chega ao plasma por unidade de tempo aumenta quando a vazão da amostra aumenta, mas a distribuição do tamanho das gotas do aerossol terciário varia pouco. Com relação à influência do tipo de solvente, os valores de $D_{3,2}$ para o aerossol primário foram metanol < n-butanol < H₂O, onde a tensão superficial desempenha um papel mais importante que a volatilidade do solvente. Observaram também que vazões extremas do gás de nebulização (altas e baixas), alta tensão superficial e baixa volatilidade do solvente contribuem para o aumento ou diminuição do tamanho médio das gotas. Em outro trabalho reportado, Gustavsson⁶² concluiu que o mais importante processo responsável pela separação das gotas maiores na câmara de nebulização é o impacto inercial.

1.3.2 Introdução de amostras sólidas no plasma

A introdução de amostras sólidas na forma de pó, ou aerossol seco, ou material particulado no plasma possui a vantagem de não requerer a dissolução e decomposição das mesmas, o que consome tempo. Para a análise de amostras geológicas finamente divididas pode-se utilizar ultra-som e gás (Ar), este para arrastar as partículas sólidas. De acordo com a Figura 21, a amostra sólida finamente dividida é homogeneamente introduzida em um

tubo, com o auxílio de ultra-som. Esse tubo é colocado em um sistema que recebe gás argônio, formando um aerossol sólido, o qual é transportado para o plasma.¹⁰

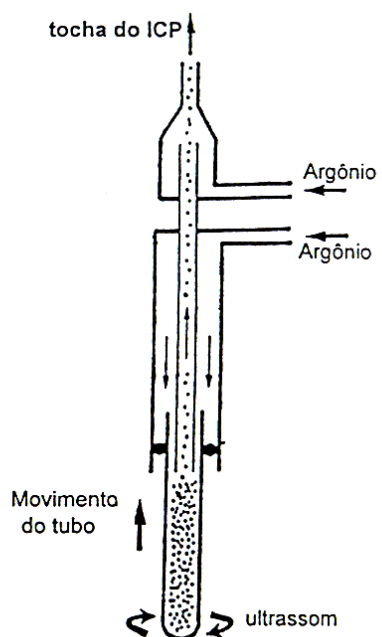


Figura 21. Sistema para transporte de amostra sólida diretamente para o plasma com auxílio de ultra-som. *Adaptada de Giné.*¹⁰

Amostras sólidas podem ser introduzidas no plasma via desgaste do sólido por arco, centelha ou *laser*, de forma a produzir um vapor que seja transportado com auxílio de um gás inerte até o plasma. Esses procedimentos sofrem grandes limitações com relação à calibração, condicionamento da amostra, precisão e exatidão, dificultando a introdução direta de amostras sólidas no plasma.¹⁰

1.3.3 Introdução de amostras gasosas

Os analitos em solução ácida reagem produzindo compostos voláteis que são transportados até o plasma. Entre as técnicas utilizadas para tal finalidade destaca-se a geração de vapor, que se baseia na reação do ácido com um agente redutor, geralmente tetraidroborato de sódio, produzindo hidrogênio atômico que reage com elementos como Hg, Sb, As, Bi, Ge, Pb, Se, Te e Sn em solução, formando hidretos voláteis desses

elementos, ou vapor atômico de Hg. Os compostos voláteis formados são separados em um separador gás líquido e arrastados para o plasma por um gás inerte. Na Figura 22 é mostrado um esquema de um sistema de geração de vapor acoplado ao ICP. Melhoria dos LDs desses elementos listados anteriormente, por um fator de 1000, são conseguidos utilizando-se a geração de hidretos,³⁶ sendo a eficiência do transporte do analito até o plasma cerca de 100%.

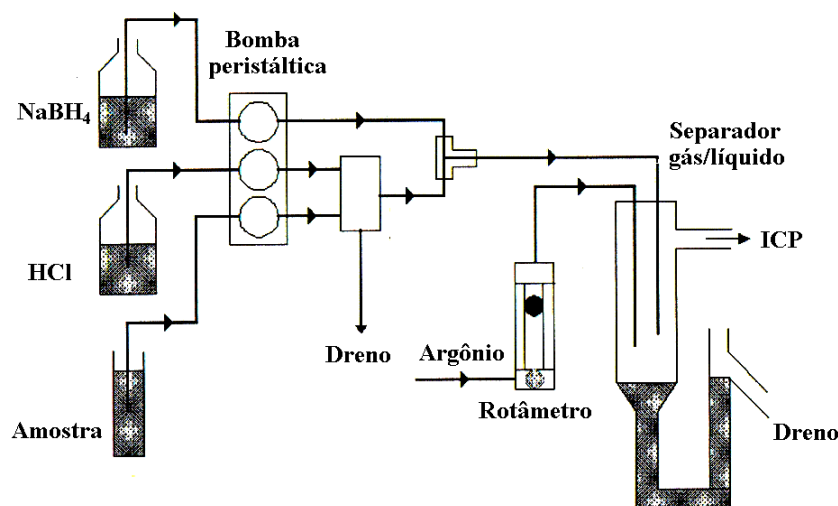


Figura 22. Esquema de um sistema para geração vapor acoplado a ICP. *Adaptada de Boss e Fredeen.*³⁶

Pequenas quantidades de amostras líquida, sólida e sob a forma de suspensão^{23,24,56,67-70} podem ser evaporadas através de dispositivos eletrotérmicos como barcos de tântalo, filamento de tungstênio e forno de grafite. A técnica que utiliza forno de grafite como dispositivo eletrotérmico acoplado a ICP também é denominada vaporização eletrotérmica (ETV), cujo esquema é mostrado na Figura 23. Neste dispositivo a amostra é introduzida no vaporizador eletrotérmico que é gradualmente aquecido: a primeira etapa envolve a secagem da amostra (eliminação do solvente) e a segunda etapa a eliminação da maior parte da matriz da amostra (a uma temperatura mais alta). Finalmente a temperatura é aumentada de forma a produzir o vapor do analito que é transportado para o ICP, através de um tubo de PTFE e sob auxílio de um gás inerte (argônio). Para promover o transporte do

analito, substâncias químicas (modificadores químicos)⁶⁷ podem ser adicionadas à amostra, ou introduzidas no tubo de grafite para serem juntamente vaporizadas com o analito.

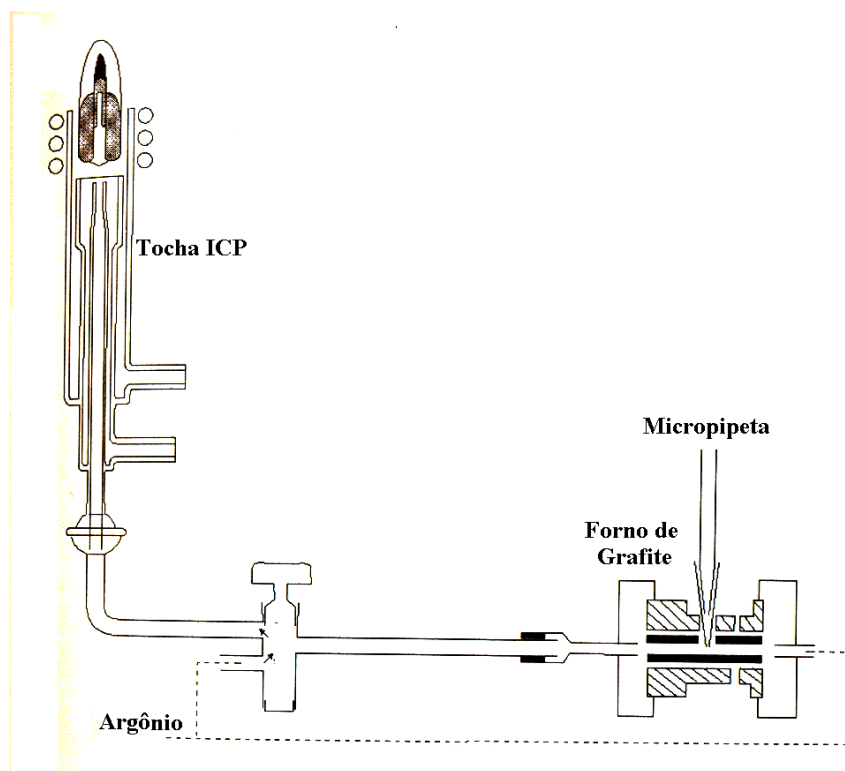


Figura 23. Acoplamento de vaporização eletrotérmica com ICP OES. *Adaptada de Boss e Fredeen.*³⁶

1.4 INTERFERÊNCIA EM ICP OES

1.4.1 Interferências Espectrais

A presença de muitas linhas iônicas e atômicas no espectro de emissão do ICP como, por exemplo, do Fe (mais de 1000 linhas entre 200 e 300 nm), torna a coincidência de linhas de emissão um sério problema analítico. Assim sendo, a interferência espectral é uma das principais causas de erros nas medições por ICP OES, que ocorre quando outras espécies presentes apresentam linhas espectrais próximas ou coincidentes com a do elemento a ser determinado (Fig 24 a). Linhas coincidentes como a do Co(II), em 228,616

nm, e do Ti(II), em 228,618 nm, são exemplos de interferência. A sobreposição parcial de linhas espectrais (Figura 24 b) e radiação de fundo (“background” ou BG) (Figura 24 c) e luz dispersa são exemplos de interferências espectrais que podem também ocorrer.

9

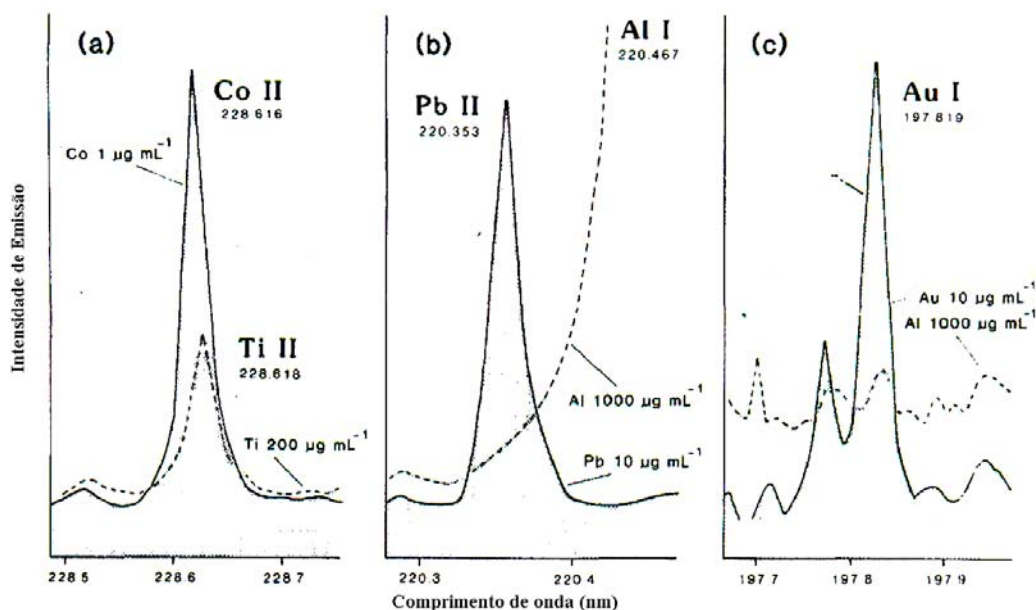


Figura 24. Exemplos de interferências espectrais em ICP OES. a) coincidência das linhas do Ti (228,618 nm) e do Co (228,616); b) sobreposição parcial da linha do Al com a linha mais intensa do Pb e c) interferência da radiação de fundo (BG) na linha de emissão do Au, causado pela recombinação das linhas de emissão do Al. *Adaptado de Jarvis e Jarvis.*³⁸

As interferências espectrais estão diretamente relacionadas com o poder de resolução do monocromador do espectrômetro e tornam-se menores quanto melhor for a resolução. O uso de um espectrômetro com resolução superior torna ainda possível a seleção de linhas adicionais.¹ Dependendo do caso, a correção ou eliminação da interferência espectral pode ser realizada selecionando-se uma linha alternativa que não sofra interferência.^{1,36,71} Se uma linha alternativa não está disponível, ou o elemento não possui uma linha alternativa, pode ser possível minimizar a interferência através de correção inter-elementar (IEC). Neste caso, a interferência é corrigida medindo-se a intensidade de emissão do elemento interferente em outro comprimento de onda, obtendo-se assim um fator de correção.^{1,36} Esse método de correção foi aplicado por Lambkin e

Alloway ⁷¹ para corrigir a interferência do As sobre Cd em amostras de solo. No caso do Cd, as três linhas mais intensas podem sofrer interferência, do Fe (em 226,502 nm), do Al (em 214,438 nm) e do As (em 228,802 nm). Neste trabalho eles constataram que a correção inter-elementar podia ser aplicada se a concentração de Fe presente na amostra era menor que 100 mg L⁻¹, utilizando nebulizador USN para introduzir a amostra no plasma. Um outro recurso que pode ser utilizado para corrigir interferências espectrais é a calibração multivariada, a qual se baseia no fato de que a radiação emitida pelo plasma é constituída pela adição de componentes individuais para formar o espectro medido. Os componentes em questão são os espectros de emissão do elemento medido e o de fundo (BG) do plasma. Desta forma, o espectro do elemento pode ser corrigido, subtraindo-se o espectro do fundo.^{1,21}

As radiações de fundo são causadas pela presença de linhas atômicas e iônicas muito intensas que são alargadas devido à alta concentração dos elementos na amostra. A emissão de bandas moleculares também contribui para o aparecimento da radiação de fundo pelas espécies presentes no plasma, principalmente quando este não é protegido do ambiente atmosférico. A emissão contínua do ICP é produzida como consequência do processo de recombinação de espécies, sendo a intensidade de emissão mais intensa perto da bobina de indução, diminuindo com o aumento da altura de observação. Em um espectro produzido pelo ICP de Ar à pressão atmosférica, entre 175 e 475 nm há a presença das bandas de emissão das espécies NO, OH, N₂, C e Si que contribuem para o sinal de fundo, conforme a Figura 25. Moléculas de C e Si poderão sofrer oscilações quando solventes orgânicos são introduzidos no plasma e as moléculas de NO, OH e N₂ realizam movimentos rotacionais, produzindo bandas de emissão e ocasionando interferência na linha analítica. Felizmente, essa interferência é facilmente reconhecida e pode ser corrigida pelo fato das intensidades de emissão das espécies envolvidas serem praticamente constante. No entanto, a presença de bandas de emissão e alto sinal de fundo prejudicam o LD.

Outro tipo de interferência espectral é a dispersão da radiação dentro do espectrômetro devido à reflexão desta pelos componentes óticos, que se origina das imperfeições da grade de difração. Esse efeito pode ser reduzido nos espectrômetros mediante uso de filtros óticos colocados na fenda de entrada do monocromador ou detector.

O próprio plasma também é responsável pela radiação de fundo, que é dependente do tipo gás formador do plasma, das espécies formadas e do processo cinético entre as espécies do plasma. A energia de aquecimento excedente nas colisões e do freamento das partículas também contribui para a produção da radiação de fundo.

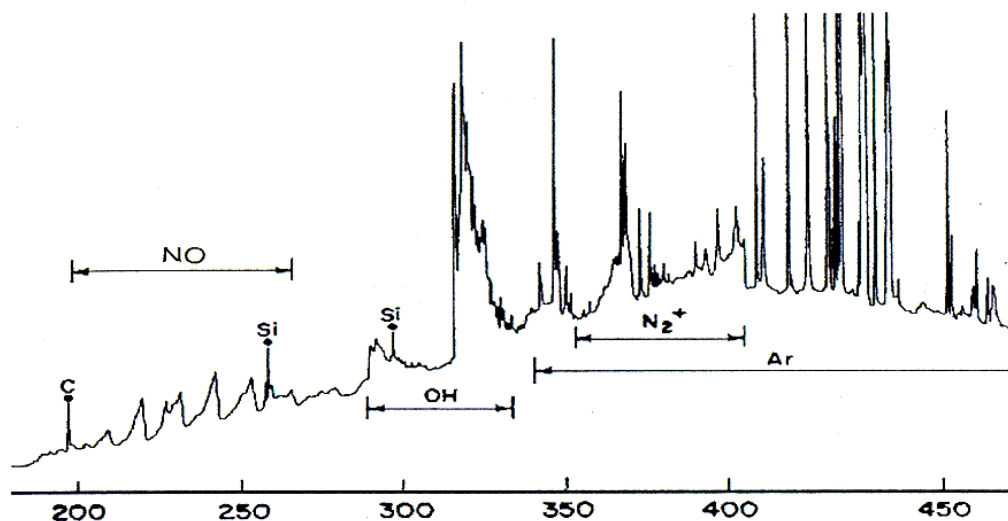


Figura 25. Espectro de emissão típico do plasma de Ar entre 175 e 475 nm. As linhas horizontais indicam a faixa de comprimento de onda onde bandas de emissão moleculares e linhas de emissão do argônio são frequentes. *Adaptada de Nölte.*¹

Outros tipos de gases, além do argônio, podem ser adicionados para a formação do plasma como, por exemplo, N_2 , He, O_2 e ar, que podem originar radiações de fundo e/ou modificar o espectro de emissão do plasma. Choot e Horlick⁷² estudaram os espectros de emissão de plasmas formados por diferentes misturas de gases (Ar- N_2 , Ar- O_2 , Ar-He e Ar-ar), medindo a emissão do Ca(II), Cd(I) e Cd(II) em diferentes alturas de observação (2-20 nm) acima da bobina de indução. A razão sinal ruído (S/R) foi determinada para esses elementos, com a composição da mistura do gás variando de 0 a 100 %, em 373 nm. Utilizando uma mistura de Ar- N_2 , observaram a emissão das espécies moleculares CN e N_2^+ , podendo estas ocasionar interferências espectrais. Com a mistura Ar- O_2 , a uma altura de observação de 2 mm, não há interferência espectral causada pela presença de bandas de emissão de CN e N_2^+ . Para a mistura Ar-ar, observaram significativa deterioração da razão S/R, a 10 mm da bobina de indução. Quanto à mistura Ar-He, não foram observadas bandas

de CN e N_2^+ em diferentes alturas de observação, mas a intensidade da linha de emissão do Ca(II) diminuiu de um fator de 2 com a combinação de 70 % de He e 30% de Ar. As razões S/R para a linha de emissão do Ca(II) em 393,4 nm, medidas no plasma obtido pela utilização dos vários tipos de misturas estudadas, são mostradas na Figura 26. Desta forma, eles concluíram que a razão S/R mostrou-se superior combinando-se 10% de gás exterior (N_2 , O_2 , ar e He) e 90% de argônio, em baixas alturas de observação, e que a razão S/R é fortemente dependente da concentração do gás exterior introduzido no gás refrigerante e da altura de observação do plasma.

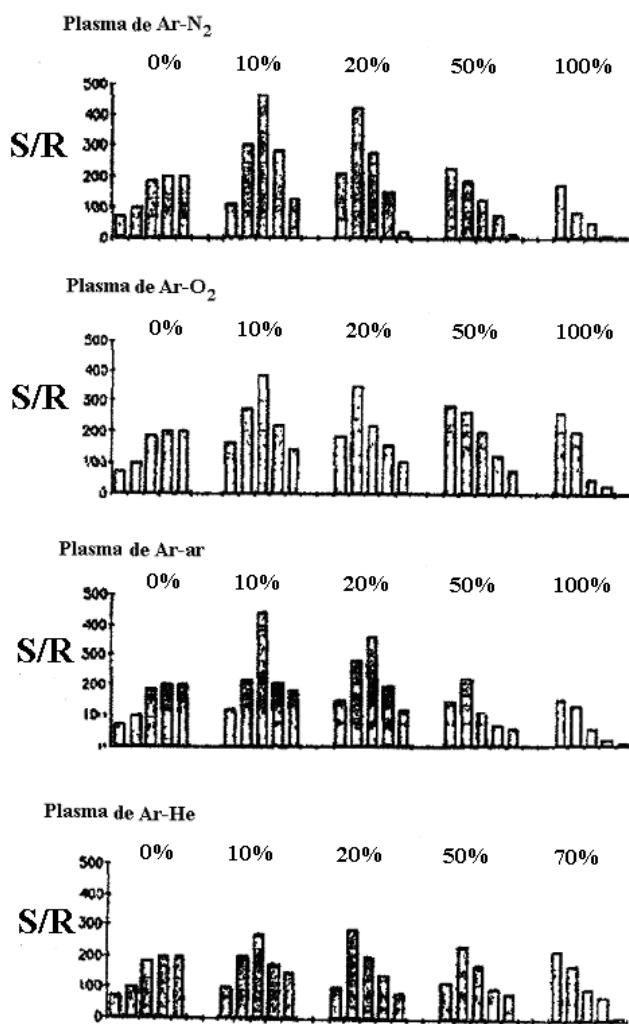


Figura 26. Comparação da razão sinal-ruído (S/R) em 393,3 nm, para Ca(II) em uma solução contendo 1 mg L^{-1} de Cd introduzida nos diferentes plasmas. As barras correspondem à razão S/R em variadas alturas de observação (2, 5, 10, 15 e 20 mm), da esquerda para a direita. Adaptada de Choot e Horlick.⁷²

1.4.2 Interferências Não-Espectrais

As interferências oriundas de mudanças das propriedades físicas da solução da amostra (viscosidade, densidade e tensão superficial), que alteram a transferência de amostra para o plasma, temperatura, ou o número de elétrons no plasma, são chamadas não-espectrais.¹ Estas interferências aumentam ou diminuem o sinal do analito por supressão, alterações das condições de nebulização e de excitação. Danzaki e Wagatsuma⁷³ estudaram a interferência causada por ácidos minerais sobre a excitação e emissão iônica do V. Segundo eles, a interferência de excitação é devida, principalmente, à variação do número de átomos resultante das mudanças de temperatura no ICP, causada pela variação da potência RF e parâmetros físicos como o tipo e concentração do ácido na solução da amostra. A temperatura de excitação foi estimada e mostrou-se elevada com o aumento da concentração do ácido, mostrando que as interferências de excitação possuem uma relação direta com o tipo e concentração do ácido na solução da amostra.

As interferências não-espectrais têm sido expressas em termos de efeito de matriz, relacionado com todas as etapas do processo de medição em ICP OES (nebulização, transporte, dessolvatação, vaporização, atomização, ionização, excitação e emissão). Interferências de matriz foram avaliadas durante a análise de amostra de plantas por Orignac e Prunet,¹³ com a utilização de USN e configuração com vista axial do plasma. A influência da matriz sobre as emissões iônica e atômica de As, Cd, Co, Cr, Ni e Pb foi investigada, estando o analito em solução contendo F, Ca, Mg, P, Na, Fe e Mn em concentrações similares às encontradas nas soluções de amostras de plantas. Eles observaram que, com exceção do As, houve diminuição da intensidade de emissão do analito à medida que aumentava a quantidade de elementos que simulavam a matriz da amostra, sendo este efeito devido à presença massiva de elementos facilmente ionizáveis (K, Ca e Mg) no plasma. Observaram ainda que os sólidos dissolvidos na solução da amostra também suprimiam o sinal do analito.

A fim de amenizar ou corrigir as interferências não-espectrais vários recursos podem ser utilizados: correção de matriz, uso de padrão interno, calibração por adição de padrão, adição de surfactantes, diluição da amostra, separação de matriz e correção com modelos matemáticos.¹ A evaporação do solvente presente no aerossol também é um

recurso que pode ser utilizado para atenuar as interferências não-espectrais, causadas por matrizes orgânicas e inorgânicas em ICP OES. Essa evaporação é melhorada mediante a introdução de volumes pequenos na câmara de nebulização, na ordem de μL .⁵⁸

1.4.3 Robustez do Plasma

Uma alternativa usada para minimizar os efeitos da matriz é o uso de plasma robusto, onde as interferências de excitação são menos frequentes. A robustez do plasma é avaliada através da razão dos sinais de emissão do Mg (linha atômica em 285,213 nm e iônica em 280,271 nm). O plasma é considerado robusto se a razão Mg(II)/Mg(I) for ≥ 10 ,^{1,74} a qual depende, principalmente, de parâmetros como potência RF e vazão do gás de nebulização. Silva et al.⁷⁴ estudaram efeitos do emprego das vistas axial e radial, em condições robustas e não robustas do plasma. Eles observaram que a robustez do plasma foi alcançada mediante uso de baixa vazão do gás de nebulização, elevada potência RF e diâmetro do tubo injetor ≥ 2 mm, quando soluções contendo elementos facilmente ionizáveis (Na, Ca e K) em concentrações a 0,1% (m/v) foram introduzidas no plasma. Para a avaliação do efeito da vazão do gás de nebulização, a potência RF foi fixada em 1,3 kW. Nesta condição, a razão Mg(II)/Mg(I) foi seriamente degradada em ambas as vistas, quando a vazão do gás de nebulização foi superior a $0,8 \text{ L min}^{-1}$, indicando uma diminuição da transferência de energia do plasma para o aerossol da amostra, caracterizando um plasma sob condições não robustas. Para a avaliação dos efeitos da potência, os autores fixaram, então, a vazão do gás de nebulização em $0,5 \text{ L min}^{-1}$ (condição robusta) e $1,0 \text{ L min}^{-1}$ (condição não robusta). Neste caso, a robustez foi melhorada para ambas as vistas de observação com o aumento da potência RF. No estudo do efeito das interferências provocadas por elementos facilmente ionizáveis, observaram que com plasma robusto e vista radial essas não foram observadas. No entanto, com o emprego da vista axial as interferências foram notadas. Concluíram, então, que o uso de plasma em condições robustas não pode garantir a completa eliminação do efeito da matriz, podendo também comprometer a razão S/R quando a vista axial é empregada.

1.5 SENSIBILIDADE, LIMITES DE DETECÇÃO E COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS

Diversas técnicas analíticas baseadas na espectrometria atômica são freqüentemente utilizadas para a determinação de elementos traço, tais como GFAAS (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), FAAS (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*) e ICP-MS. Dentre estas, as mais utilizadas para a análise de água são ICP OES e ICP-MS.⁷⁵⁻⁷⁹ Devido à boa estabilidade dos novos equipamentos de ICP-MS, LDs da ordem de ng L⁻¹ são facilmente obtidos.⁷⁷ Ilhi e Baker⁸⁰ compararam as técnicas de ICP OES e ICP-MS na análise direta de água utilizada para abastecimento urbano, concluindo que a técnica e ICP-MS foi melhor do que a ICP OES na determinação de Cr, Ni e V. Essas técnicas podem ser aprimoradas ainda mais quando acopladas a sistemas que possam melhorar a detecção dos analitos. Como exemplo, cita-se sistema FIA e pré-concentração com coluna de resina aniônica (AG1-X8), que foi acoplado a ICP-MS por Menegário e Giné⁷⁸ com o propósito de remover S e Cl e evitar interferências espectrais e efeitos de matriz na análise de água do mar. Yunes *et al*⁶ utilizaram um sistema FIA associado a ICP OES para a determinação de Ni em água de rio. A pré-concentração do Ni foi necessária porque sua concentração é baixa neste tipo de amostra, não sendo o elemento detectado por ICP OES. Berman *et al*¹³ determinaram Fe, Mn, Cu, Zn e Ni em água do mar, pré-concentrando os analitos em uma coluna (Chelex-100) e eluindo-os com HNO₃ e H₂O, utilizando USN acoplado a ICP OES. Neste caso, a pré-concentração do analito e a separação da matriz foram necessárias para melhorar o LD e reduzir as interferências não-espectrais.

A espectrometria de absorção atômica (AAS) por muito tempo vem sendo usada com dois diferentes enfoques analíticos: com chama (FAAS) e com forno de grafite (GFAAS), as quais apresentam diferenças de sensibilidade e aplicação em diferentes campos. Assim sendo, a GFAAS é amplamente utilizada para a determinação de elementos traço, enquanto que a FAAS é mais utilizada para a determinação de elementos minoritários e majoritários. As técnicas de ICP, tanto ICP-MS ou ICP OES, também diferem quanto à sensibilidade, sendo a de ICP-MS muito mais sensível. Entretanto, o LD da técnica de ICP OES é melhorado mediante o auxílio de vista axial do plasma e utilização de USN, como mostra a Tabela I.

Comparando-se as técnicas de ICP OES e AAS, as curvas de calibração obtidas com a primeira apresentam uma faixa de linearidade da ordem de 100.000, enquanto que não cobre mais do que duas ordens de grandeza em concentração quando a segunda é utilizada. A técnica de ICP OES, além de permitir a determinação de um maior número de elementos quando comparada à FAAS, possibilita a determinação de baixas concentrações de elementos dificilmente determinados por FAAS, pois a chama alcança baixas temperaturas que favorecem a formação de compostos estáveis, que são difíceis de serem trazidos à forma elementar. Assim sendo, a FAAS apresenta uma baixa eficiência na determinação de elementos refratários (Al, Mo, Nb, Ti, Zr). Já na técnica de ICP OES, onde o atomizador (plasma) possui altas temperaturas, este problema não é verificado. Mas, por outro lado, em ICP OES as interferências espectrais são maiores, conforme discutido anteriormente. Em relação à estabilidade, o plasma é uma fonte de emissão muito mais estável que a chama utilizada em AAS, uma vez que o fluxo de argônio no plasma é laminar, comparado ao fluxo turbulento da chama. Isto contribui para um aumento do tempo de residência da amostra na região de excitação do plasma, em relação ao tempo de residência no queimador de AAS, aumentando a sensibilidade quando se utiliza plasma. Em relação à GFAAS, cuja sensibilidade é comparável a da ICP MS, os LDs de certos elementos são menores, em comparação com a técnica de ICP OES.

Comparações das técnicas de ICP OES e ICP-MS são inevitáveis, por serem muito utilizadas para a determinação da concentração de elementos traço em amostras ambientais. Pela técnica de ICP OES podem ser rotineiramente determinados 35 - 40 elementos, com LDs na ordem de 0,2 - 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Já pela técnica de ICP-MS pode-se determinar quase todos os elementos da tabela periódica com exceção dos gases nobres, H, C, N e O e os elementos não estáveis. Os LDs são da ordem de 0,05 - 0,1 ng mL^{-1} , para a maioria dos elementos, sendo baixas as interferências de fundo e as espectrais, além de excelente sensibilidade para elementos como Ag, Au, Th e U, boa precisão ($\pm 0,5 - 1\%$) e exatidão.³⁸

Tabela I. Limites de detecção dos elementos em solução aquosa, em $\mu\text{g L}^{-1}$, obtidos por diferentes técnicas.

Elemento	FAAS	ICP OES VR	ICP OES USN-VR	ICP OES VA	ICP OES USN-VA
Al	25	1,5	0,3	0,3	0,05
As	140*	22*	4,5	6*	1
B	700	3		0,8	0,5
Ba	12	0,6	0,08	0,09	0,01
Ca	2	0,15		1	0,3
Cd	1	3	0,45	0,4	0,04
Cr	3	3	0,45	0,5	0,1
Cu	1,8	3	0,45	0,4	0,05
Fe	5	3	0,3	0,4	0,05
Hg	140	12	1,5	2	0,4
Mn	1,8	0,45	0,05	0,06	0,03
Ni	5	9	1,5	1	0,2
P	30000	12	1,5	3	0,5
Si	60	9	0,8	1	0,2
Sn	90	15	3	3	0,3
Ti	60	1,5	0,3	0,15	0,1
W	500	30	5	3	-
Zn	2000	3	0,45	0,75	-

*resultados melhorados com geração de hidreto.

VR- vista radial, VA- vista axial.

As técnicas de ICP OES e ICP-MS possuem algumas desvantagens: sensibilidade pobre para elementos como Cs e Rb no caso de ICP OES, os custos de manutenção e aquisição dos instrumentos são relativamente altos e a preparação da amostra consome tempo, pois deve ser decomposta. Comparando-se as duas técnicas, o custo do espectrômetro ICP-MS é bem maior do que o de ICP OES, entretanto a sensibilidade da ICP-MS é superior, bem como o número de elementos que podem ser determinados, embora esta seja mais suscetível aos efeitos da matriz da amostra.

Na Tabela II são mostradas aplicações das técnicas discutidas, com os respectivos LDs, podendo-se observar versatilidade das técnicas de ICP OES e ICP-MS frente as demais, com respeito à determinação de diversos elementos em água.

Tabela II. Aplicações das diferentes técnicas para a determinação de elementos traço em água e os respectivos limites de detecção.

Amostra	Elemento	Técnica	Limite de detecção	Comentário	Ref
Água de rio	Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba e Pb	ICP-MS	0,1µg L ⁻¹ Cd, Ba e Pb 0,2µg L ⁻¹ Al, Mn e Cu 0,5µg L ⁻¹ Cr, 0,9µg L ⁻¹ Zn 2,0µg L ⁻¹ Ni	Uso de coluna com resina catiônica e nebulizador do tipo concêntrico	78
Água natural	Cu e Co	ETAAS	0,0012µg L ⁻¹ Co 0,0120µg L ⁻¹ Cu	Flotação e pré-concentração	81
Água de rio	Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr e Cd	ICP OES	0,001mg L ⁻¹ Cu, Co, Cr, Mn 0,0007mg L ⁻¹ Zn e Cd 0,003mg L ⁻¹ Se 0,007mg L ⁻¹ Ni 0,004mg L ⁻¹ Fe e 0,01mg L ⁻¹ Pb	Uso de dietiltiocarbamato de sódio como agente co-precipitante	31
Água de rio e torneira	Zn, Cu, Ni, Pb Cu, Zn, Ni, Co e Mn	FAAS	0,1µg L ⁻¹ Zn, 0,3µg L ⁻¹ Cu, 0,5µg L ⁻¹ Ni e Pb	Uso de sistema FIA e pré-concentração	82
		IC	3µg L ⁻¹ Cu, 1µg L ⁻¹ Zn, 5µg L ⁻¹ Ni, 3µg L ⁻¹ Co e Mn		
Água de rio	Ni	FI-ICP OES	82 ng L ⁻¹	Uso de minicoluna empacotada com carvão ativado	6
Água natural	Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Ti, V e W	ICP OES AAS	1µg L ⁻¹ Al,Cd,Mo, V, W, Ti, e Zn 5µg L ⁻¹ Au, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb e Pd	—	83
Água de lago	Cu, Mn, Cr e Ni	ICP OES	0,34ng mL ⁻¹ Cu, 1,14ng mL ⁻¹ Cr, 0,52ng mL ⁻¹ Mn e 1,78 ng mL ⁻¹ Ni	Uso de microcoluna empacotada com TiO ₂ para pré-concentração	33
Água natural	W e Mo	ICP OES ICP-MS	1,2µg L ⁻¹ W e 0,4µg L ⁻¹ Mo 0,06µg L ⁻¹ W e Mo	Pré-concentração	84
Água de rio	As, Sb, Bi e Hg	FI-HG-ICP-MS	0,003ng mL ⁻¹ As e Bi; 0,017ng mL ⁻¹ Sb e 0,17ng mL ⁻¹ Hg	Uso de FIA e geração de hidretos	7
Águas Subterrâneas	V, Cr, Fe, Cu, Zn, As, Sr e Ba	ICP OES	5µg L ⁻¹ Cr;2µg L ⁻¹ As;0,1µg L ⁻¹ Sr e 2µg L ⁻¹ Ba	—	85
		TR-XRF	3µg L ⁻¹ V; 2µg L ⁻¹ Fe;0,5µg L ⁻¹ Cu; 0,6µg L ⁻¹ Zn e 0,5µg L ⁻¹ As.	—	
Água de lago	Cd, As, Cr, Ni, Pb, Cu, Zn e Al	ICP-MS	0,005µg L ⁻¹ Cd; 0,02µg L ⁻¹ As; 0,003µg L ⁻¹ Cr; 0,02µg L ⁻¹ Ni; 0,03µg L ⁻¹ Pb; 0,11µg L ⁻¹ Cu; 0,7µg L ⁻¹ Zn e 0,13µg L ⁻¹ Al.	—	75
Água de rio	Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Cd, Ba, B e P	ICP OES	0,002mg L ⁻¹ Mn; 0,05 mg L ⁻¹ Cu, Zn, Cd, Ba e B; 0,1 mg L ⁻¹ Pb e P	—	86
Água de rio	Ag, As, Au, Cd, Cu, Pb e Se	ICP-MS	0,003 µg L ⁻¹ Cu;0,006 µg L ⁻¹ As; 0,02 µg L ⁻¹ Se; 0,004 µg L ⁻¹ Ag; 0,006 µg L ⁻¹ Cd; 0,003 µg L ⁻¹ Au 0,004 µg L ⁻¹ Pb.	Uso de USN	87

1.6 VANTAGENS E APLICAÇÕES DA TÉCNICA DE ICP OES

A versatilidade da técnica de ICP OES deve-se não somente ao grande número de elementos que podem ser determinados de forma rápida, principalmente quando se dispõe de espectrômetros que fazem medições simultâneas, com vistas de observação radial e axial. Deve-se também à variedade de tipos de amostras de diferentes áreas que podem ser analisadas: geologia, meio ambiente, siderurgia, medicina, biologia, agricultura, alimentos, entre outros.

Com o aumento de elementos tóxicos introduzidos em sistemas aquáticos, a técnica de ICP OES vem sendo crescentemente empregada para monitorar estes sistemas.^{12,30,32,75,86,88,89} A determinação da concentração de diversos elementos em água pode ser realizada diretamente,³⁰ mas em certos casos a amostra requer filtração e pré-concentração, a fim de eliminar interferentes e melhorar a detecção do analito.^{6,31,33,83} Em amostras de água do mar a separação da matriz faz-se necessária, devido à grande interferência do Na nas determinações por ICP OES.¹²

A pré-concentração pode ser realizada de diversas maneiras, quais sejam, mediante o uso de trocadores iônicos,⁸³ agentes complexantes,³¹ carbono ativado,⁶ ou com TiO₂.³³ Após a separação da matriz e pré-concentração do analito este pode ser introduzido diretamente no ICP.

As concentrações de metais e metalóides em solo,⁹⁰⁻⁹² sedimento de rio,^{30,86,88,91,92} e marinho,^{41,90,93} lodos e esgotos de origem industrial e doméstico também podem ser medidas por ICP OES. Para isso, estas amostras são decompostas mediante a adição de ácidos fortes e solubilização em frascos não pressurizados e sob aquecimento,⁴¹ em forno de microondas,^{88,90,91} em copo aberto sob aquecimento,³⁰ ou através de fusão alcalina com metaborato de lítio (LiBO₂).^{35,92}

Não somente amostras em solução podem ser introduzidas no plasma, mas também amostras sob a forma de suspensão,^{23,24,56,67-70} como, por exemplo, suspensões de cimento,^{23,24} argila,⁵⁶ cerâmica,⁶⁹ material geológico³⁵ e dióxido de titânio.⁶⁸ A análise direta de suspensões é criticamente afetada pela distribuição do tamanho das partículas, uma vez que as maiores não atingem o plasma ou não são eficientemente convertidas em átomos ou íons excitados durante o curto tempo de residência no plasma.⁵⁶ Isto pode afetar a exatidão

e precisão dos resultados.^{67,70} A técnica de ICP OES também é requisitada na siderurgia, para a determinação de metais em ligas como, por exemplo, em aço.^{28,29}

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a aplicabilidade da técnica de ICP OES para a determinação de elementos traço em amostras ambientais, com a utilização de diferentes nebulizadores e câmaras de nebulização para a introdução de amostras no plasma, além de investigar as interferências encontradas e possíveis correções das mesmas.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

As medidas de emissão foram feitas utilizando-se o espectrômetro de ICP OES Optima™ 2000 DV (PerkinElmer), que realiza medições sequencialmente e possui configuração com vista de observação axial/radial do plasma. Neste instrumento o monocromador possui um prisma (Littrow) e uma grade (Echelle), empregados para dispersar a radiação eletromagnética, enquanto que um CCD é usado como detector. Os parâmetros usados estão listados na Tabela III, os quais foram otimizados, ou utilizados conforme recomendação do fabricante.

Tabela III. Condições de Operação do Espectrômetro de ICP OES

Potência do plasma	1300 - 1500 W
Vazão do gás do plasma	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar ^a	0,1 - 0,4 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização ^a	0,5 - 1,0 L min ⁻¹
Purga do nitrogênio	2 - 5 mL min ⁻¹
Altura da vista de observação	15 mm - 16 mm
Injetor	Alumina (2 mm d.i.)
Câmara de nebulização	Scott (Ryton®); Ciclônica
Processamento do sinal	Área (7 pontos por pico) 3 pontos para Co e Cd
Resolução	Alta
Tempo de integração	automático, mín 2,5 s; máx 5 s
Vazão da amostra	1,2 mL min ⁻¹ (nebulizador pneumático) 2,5 mL min ⁻¹ (nebulizador ultra-sônico)
Replicatas	2
Correção de fundo	2 pontos

^a Otimizado de acordo com o nebulizador e câmara de nebulização utilizados.

Os nebulizadores USN (5000 AT⁺ CETAC), GemCone[®], “cross flow” e concêntrico (tipo A) foram utilizados. O nebulizador concêntrico foi adaptado às câmaras de nebulização ciclônica ou Scott, enquanto que os nebulizadores “cross flow” e GemCone[®] foram acoplados somente à câmara de nebulização Scott, já que estes não possuíam dispositivo para serem acoplados à câmara ciclônica.

As seguintes linhas espectrais foram monitoradas: As(I), 188,979 nm; Co(II), 231,161 nm; Cr(II), 267,716 nm; Ni(II), 231,604 nm; Pb(II), 220,353 nm, V(II), 292,464 nm; Cd(II), 228,802 nm; Zn(I), 213,857 nm; Mn(II), 257,610 nm e Ba (II), 455,403 nm. Essas linhas de emissão foram escolhidas de acordo com a literatura¹ ou como sugestão do fabricante do instrumento. Os símbolos (I) e (II) indicam linha atômica e iônica, respectivamente.

Para a decomposição da amostra certificada de folhas de maçã, foi utilizado forno de microondas (Multiwave 3000 da Anton Paar) equipado com tubos de quartzo. Para a decomposição (solubilização) das demais amostras de plantas e de sedimento marinho foi utilizado bloco digestor (Tecnal, Piracicaba, SP) munido de frascos de TeflonTM.

Argônio com pureza de 99,996% (White Martins-Praxair) foi utilizado para a geração do plasma, como gás de nebulização e auxiliar. Ar comprimido foi utilizado como gás de corte do plasma quando foi utilizada a vista axial. Nitrogênio de grau analítico 99,999% (White Martins-Praxair) foi usado como gás de purga do sistema ótico do espectrômetro.

3.2 REAGENTES QUÍMICOS E MATERIAIS

Todos os reagentes possuíam grau analítico, sendo utilizado HNO₃ 65% (v/v), HCl 37% (v/v), HF 40% (v/v) e H₂O₂ 30% da Merck. Para a solubilização das amostras e preparação das soluções de calibração o HNO₃ e HCl foram bidestilados em destilador de quartzo (Hans Kürner), para a purificação dos mesmos. Para a preparação das amostras e soluções foi utilizada água desionizada (Milli-Q[®]), água ultra-pura produzida por sistema que utiliza a troca de íons na purificação, apresentando resistividade de 18 MΩ.cm a 25°C. As soluções de calibração foram preparadas por diluição apropriada de soluções monoelementares contendo 1000 mg L⁻¹ do analito (Titrisol[®], Merck) em solução de

HNO₃. A concentração de HNO₃ nas soluções de calibração foi variada de modo que fosse semelhante a da solução da amostra. Os elementos Sc, Ge e Ga foram usados como padrão interno, sendo preparadas soluções de concentração apropriada a partir de reagentes da SPEX. As soluções dos elementos utilizados como padrão interno foram diluídas, de modo que as concentrações dos mesmos na solução final fossem semelhantes às concentrações dos analitos na solução resultante da amostra.

Como a determinação de elementos presentes na amostra em baixas concentrações exige que o material utilizado para estocar as amostras e soluções seja livre de contaminantes, toda a vidraria e frascos utilizados no decorrer desse estudo foram previamente descontaminados em solução de HNO₃ 10% (v/v) por 72 horas. Após a imersão em solução ácida, todos os materiais foram lavados com água destilada e enxaguados com água desionizada. Os frascos de Teflon[®] utilizados no bloco digestor foram descontaminados, sendo para tanto utilizada a mesma mistura ácida, mesma temperatura e o mesmo tempo de digestão empregados para a amostra.

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras certificadas de sedimento marinho, PACS-2 do NRCC (*National Research Council of Canada*), água (NIST-1640 - *National Institute of Standard and Technology*) e folhas de maçã (NIST 1515) foram analisadas. A amostra real de sedimento marinho (MD) foi coletada e preparada conforme descrito em trabalho já publicado.⁴¹ As amostras de sedimento marinho foram solubilizadas de acordo com o seguinte procedimento: 0,2 g da amostra foram pesados e transferidos para frascos de PTFE, em seguida foram adicionados 7 mL HNO₃ + 6 mL HF + 3 mL HCl aos frascos, que foram, então, fechados e aquecidos à temperatura de 160 °C por 9 h em bloco digestor. O método de digestão utilizado foi escolhido de acordo com outro trabalho já realizado e reportado.⁴¹ Após a decomposição da amostra, os frascos foram deixados em repouso até alcançarem a temperatura ambiente. Finalmente, os frascos foram abertos e a solução da amostra transferida para um recipiente de polipropileno graduado, cujo volume foi completado com água até 50 mL. Na solução da amostra real de sedimento marinho, As, Cd, Co, Cu e Pb foram determinados diretamente, sem prévia diluição da mesma, enquanto que esta foi

diluída 20 vezes para a determinação de Ni, V, Zn, Mn, Cr e Ba, por estarem em concentração mais alta na amostra. Para a determinação dos analitos na solução da amostra de sedimento marinho certificado, procedimento semelhante foi adotado, com exceção para Pb e Cu, sendo a solução da amostra também diluída 20 vezes, uma vez que estes elementos estão presentes na mesma em concentração relativamente alta.

A amostra de folhas de maçã certificada foi decomposta em forno de microondas durante 30 min a 1400 W. Para tanto, foram pesados 0,2 g de amostra que foram transferidos para um frasco de quartzo, no qual foram adicionados 6 mL de HNO₃ e 0,2 mL de H₂O₂, conforme recomendação do fabricante do forno de microondas. Após a solubilização, a solução da amostra foi transferida quantitativamente para frasco volumétrico de 50 mL, cujo volume foi posteriormente completado com água. As amostras de folhas de bambu, eucalipto e acículas de *pinus* foram coletadas em região localizada em área industrial do município de Rio Grande. Elas foram lavadas com água da chuva e depois secadas em estufa a uma temperatura de, aproximadamente, 40 °C. Após a etapa de secagem elas foram moídas em gral de ágata e decompostas em bloco digestor. Neste caso, as amostras foram adicionadas de 3 mL de HNO₃ e a mistura contida no frasco de Teflon[®] deixada em repouso durante uma noite. Subseqüentemente, a mistura foi aquecida a 90 °C durante 4 h. Após ser atingida a temperatura ambiente, foram adicionados 1,5 mL de H₂O₂ e a mistura novamente aquecida a 160 °C durante 4 h. Finalmente, a solução obtida foi transferida para frascos de polipropileno graduados, com volume de 50 mL.

A amostra de chá preto foi preparada utilizando-se o procedimento de extração com água desmineralizada quente. Neste caso, um sachê (2,0 g) foi pesado e extraído com água quente. Após a extração, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e transferida para frasco graduado de 50 mL contendo HNO₃, de modo que no final da diluição a concentração deste ácido fosse 1% (v/v). A determinação dos analitos na amostra foi realizada imediatamente devido ao fato de ocorrer a precipitação de componentes da amostra, que ocorria quando a solução resultante da extração ficava em repouso por algumas horas.

A determinação dos analitos nas amostras de água foi realizada diretamente, exceto a adição de HNO₃. As amostras de água da chuva, de rio e subterrânea (poço com 90 m de profundidade) foram coletadas diretamente em frascos de polietileno com capacidade para

500 mL, contendo 1 mL de HNO₃. As amostras assim acidificadas foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL e a concentração do ácido ajustada para 5% (v/v). A amostra de água tratada para abastecimento urbano (captada diretamente da torneira do laboratório) foi coletada diretamente em balões volumétricos de 50 mL, contendo 2,5 mL de HNO₃. Quando necessário, as soluções das amostras foram adequadamente diluídas, sendo que todas as amostras, bem como as provas em branco, foram analisadas em triplicata.

Para a otimização dos parâmetros instrumentais foi utilizada solução contendo 50 µg L⁻¹ dos analitos, em HNO₃ 5% v/v.

Após a otimização dos parâmetros instrumentais a exatidão e a precisão dos resultados das medidas foram avaliados mediante a determinação dos analitos na amostra de água certificada NIST 1640, cuja concentração de HNO₃ é de 2% (v/v). Esta amostra de água certificada foi analisada diretamente, isto é, sem qualquer tratamento prévio ou diluição.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS

Inicialmente, os parâmetros potência do plasma e as vazões dos gases de nebulização e auxiliar foram otimizados para cada nebulizador e câmara de nebulização mediante o uso das vistas de observação axial e radial do plasma. Os sinais de emissão normalizados utilizando-se o nebulizador concêntrico acoplado a ambas as câmaras de nebulização (Scott e ciclônica) e a vista axial do plasma são mostrados na Figura 27. Como podemos observar nessa figura, a vazão do gás de nebulização que proporcionou maior intensidade do sinal foi em torno de 800 mL min^{-1} , com câmara ciclônica. Entretanto, utilizando-se a câmara de nebulização Scott, a vazão ideal do gás de nebulização foi de, aproximadamente, 700 mL min^{-1} , com exceção para Pb, cuja vazão ideal foi 600 mL min^{-1} . Desta forma, estas vazões foram estabelecidas para posteriores medições dos analitos. Comportamentos similares entre as câmaras de nebulização podem ser observados com respeito à potência de radiofrequência e a vazão do gás auxiliar. Assim sendo, estes dois parâmetros foram fixados em 1400 W ou 1500 W e, 100 mL min^{-1} ou 200 mL min^{-1} , respectivamente, dependendo do elemento.

Investigação similar foi feita com relação aos nebulizadores GemCone[®] e “cross flow”, mas ambos acoplados somente à câmara de nebulização Scott, cujos resultados são também mostrados na Figura 27. Observa-se nesta figura que as vazões do gás de nebulização de 500 mL min^{-1} , 600 mL min^{-1} e 700 mL min^{-1} são apropriadas para os elementos investigados quando o nebulizador GemCone[®] é utilizado. Mediante o uso do nebulizador “cross flow” as vazões de 700 mL min^{-1} ou 900 mL min^{-1} são as melhores.

Com respeito à potência do plasma, observa-se na Figura 27 que os comportamentos são similares para todos os analitos e a mais alta intensidade de emissão ocorre a 1500 W. Em contraste, diferentes comportamentos são observados com respeito à vazão do gás auxiliar, sendo a intensidade maior quando a vazão do mesmo é 100 a 400 mL min^{-1} , mediante o uso dos nebulizadores GemCone e “cross flow” adaptados à câmara Scott, dependendo do elemento.

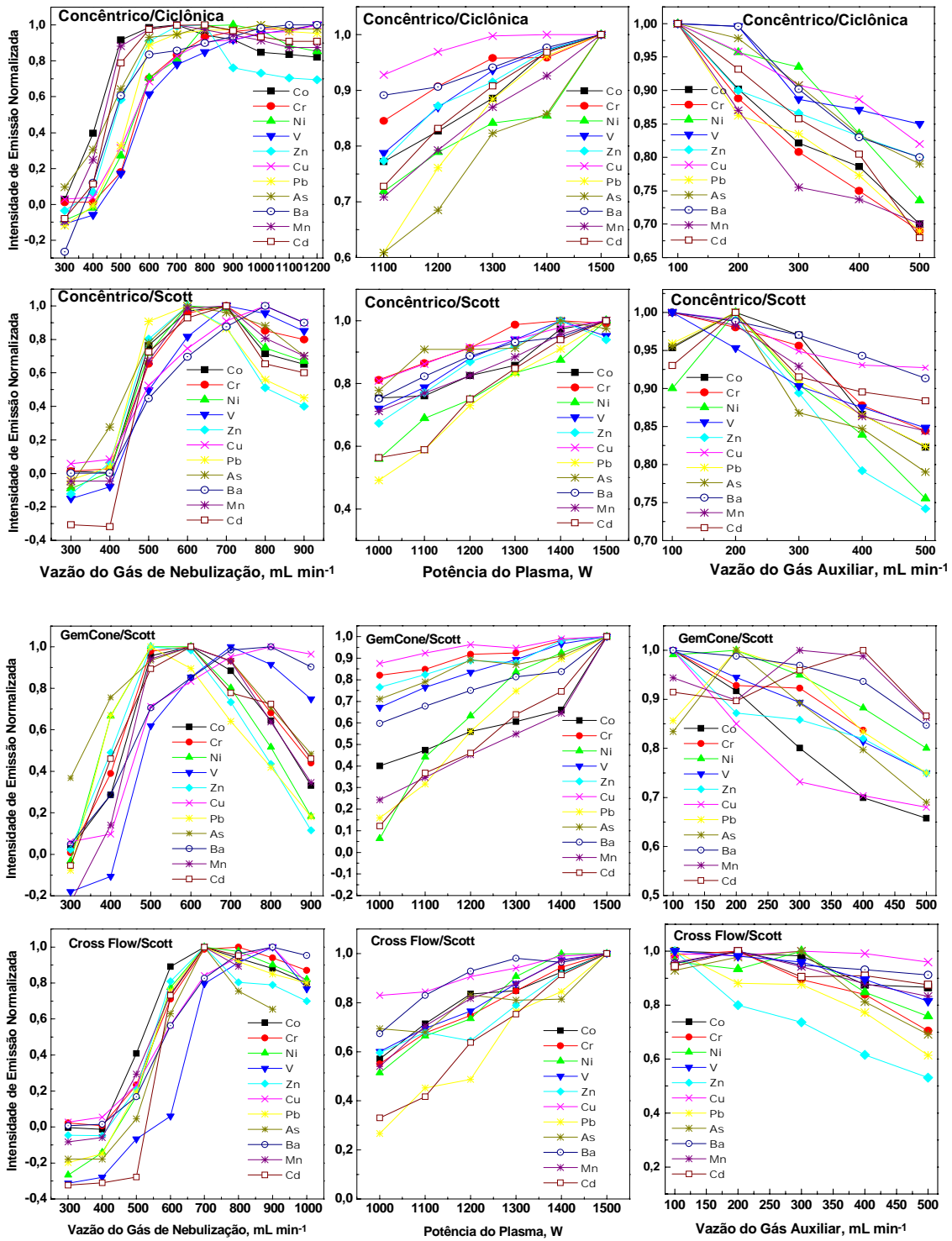


Figura 27. Intensidades de emissão normalizadas dos elementos em função da potência de radiofrequência e das vazões dos gases de nebulização e auxiliar, utilizando-se diferentes nebulizadores e câmaras de nebulização, mediante uso da vista axial do plasma. Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito e em cada condição investigada.

Na Figura 28 são mostrados os comportamentos em relação à potência do plasma e as vazões dos gases auxiliar e de nebulização, utilizando-se a vista axial do plasma e USN. Observa-se que, assim como no caso do nebulizador GemCone[®], as vazões do gás de nebulização melhores são 500, 600 e 700 mL min⁻¹. Com respeito à potência do plasma, a mais alta intensidade de emissão ocorre a 1500 W para todos os elementos. Por outro lado, pode-se observar que a vazão do gás auxiliar pode ser variada em uma ampla faixa para a maioria dos elementos.

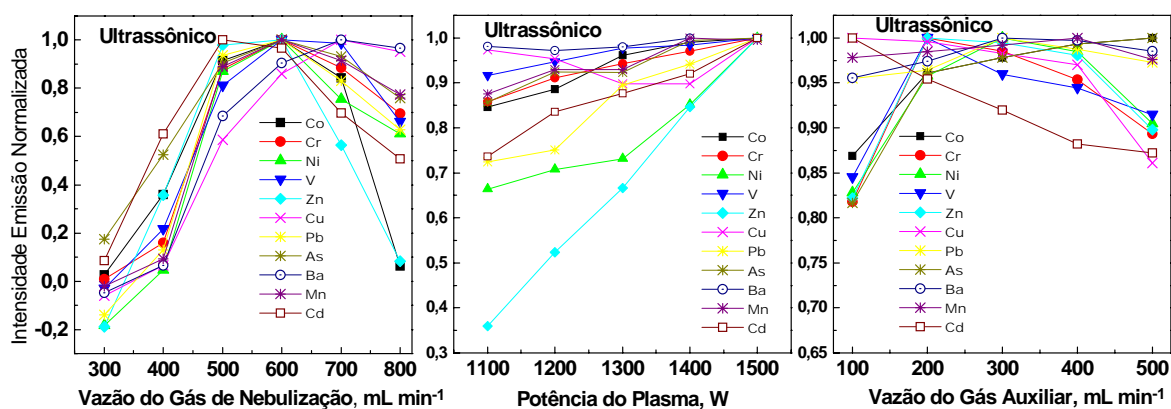


Figura 28. Intensidades de emissão normalizadas dos elementos em função da potência de radiofrequência e das vazões dos gases de nebulização e auxiliar, utilizando-se nebulizador ultra-sônico e vista axial do plasma. Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito e em cada condição investigada.

Esses mesmos parâmetros, ou seja, a potência de radiofrequência e as vazões dos gases auxiliar e de nebulização foram também investigados e otimizados mediante o uso da configuração com vista radial do plasma, como mostram as Figura 29 e 30. Com relação ao nebulizador concêntrico, na Figura 29 pode-se observar que a intensidade do sinal de emissão mediante o uso da câmara ciclônica é maior a vazões mais altas, semelhante ao observado em relação à vista axial (Figura 27). Uma vez que o plasma pode se extinguir, ou flutuar, quando a vazão do gás nebulizador é alta, as vazões mais baixas possíveis foram estabelecidas, sendo em torno de 700 a 800 mL min⁻¹ para quase todos os elementos investigados, com exceção para As que foi estabelecida em 1000 mL min⁻¹, uma vez que é nessa condição que o sinal de emissão do elemento é maior.

Comportamentos semelhantes em relação à potência de radiofrequência e vazão do gás de nebulização podem ser observados quando se faz a comparação de ambas as vistas de observação (Figuras 27, 28, 29 e 30). Por outro lado, a vazão do gás auxiliar varia notavelmente; com a utilização da câmara ciclônica e vista radial do plasma os sinais de emissão ótimos são mais altos, em comparação ao que é observado para a vista axial.

Em relação aos nebulizadores “cross flow”, concêntrico e GemCone[®], observa-se na Figura 29 que a potência de radiofrequência de 1500 W é novamente a ideal para a maioria dos elementos investigados. Observa-se comportamento similar para ambas as vistas (Figuras 27 e 29) quando os nebulizadores “cross flow” e GemCone[®] são utilizados, em relação à vazão do gás de nebulização. Somente para alguns elementos observa-se que há um pequeno acréscimo da vazão para a obtenção do melhor sinal (cerca de 100 mL min⁻¹). Observa-se também que as vazões ótimas do gás auxiliar são mais altas do que quando é utilizada a vista axial, mediante a utilização dos nebulizadores “cross flow” e concêntrico e vista radial do plasma (Figura 27).

Com a utilização do USN e vista de observação radial do plasma (Figura 30) observa-se que as vazões ideais do gás de nebulização são 700 e 800 mL min⁻¹, com exceção do Zn, cuja vazão ideal é 600 mL min⁻¹. Outras exceções são o Ba e o Cu cujos sinais de emissão são maiores a vazões mais altas. Assim como na vista axial, as mais altas intensidades de emissão ocorrem a 1500 W. Em relação à vazão do gás auxiliar, observa-se que este pode ser variado em uma ampla faixa, o mesmo que foi observado com relação à vista axial (Figura 28).

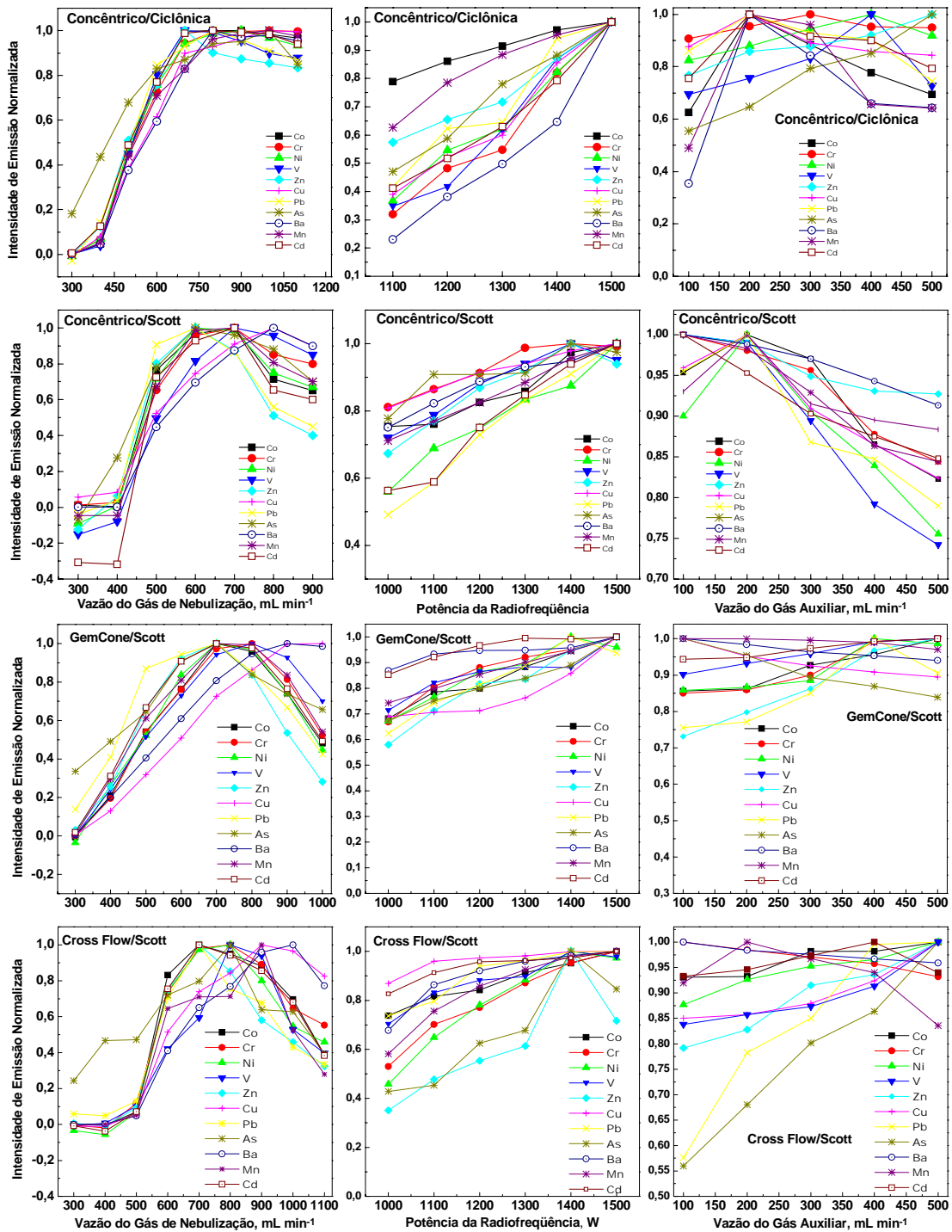


Figura 29. Intensidades de emissão normalizadas dos elementos em função da potência de radiofrequência e das vazões dos gases de nebulização e auxiliar, utilizando-se diferentes nebulizadores e câmaras de nebulização, mediante uso da vista radial do plasma. Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito e em cada condição investigada.

Em relação aos parâmetros investigados, como esperado, as vazões dos gases de nebulização e auxiliar dependem do nebulizador e da câmara de nebulização empregados, enquanto que a influência da potência do plasma é similar em quase todas as condições. Constata-se que em relação à vazão do gás auxiliar, embora possa ser variada em uma ampla faixa, esta possui menor influencia sobre o sinal do analito, em comparação à vazão do gás de nebulização. As variações observadas podem ser devidas à qualidade do aerossol produzido em cada nebulizador e/ou câmara de nebulização, além das características do elemento. Assim, por exemplo, o As é um elemento de difícil excitação e ionização, por necessitar de muita energia para as transições eletrônicas, cuja radiação emitida tem comprimento de onda situado na região do ultra-violeta do espectro eletromagnético (a linha de emissão monitorada é < 200 nm). Por outro lado, o Ba é mais facilmente excitado e ionizado, emitindo na região do visível.

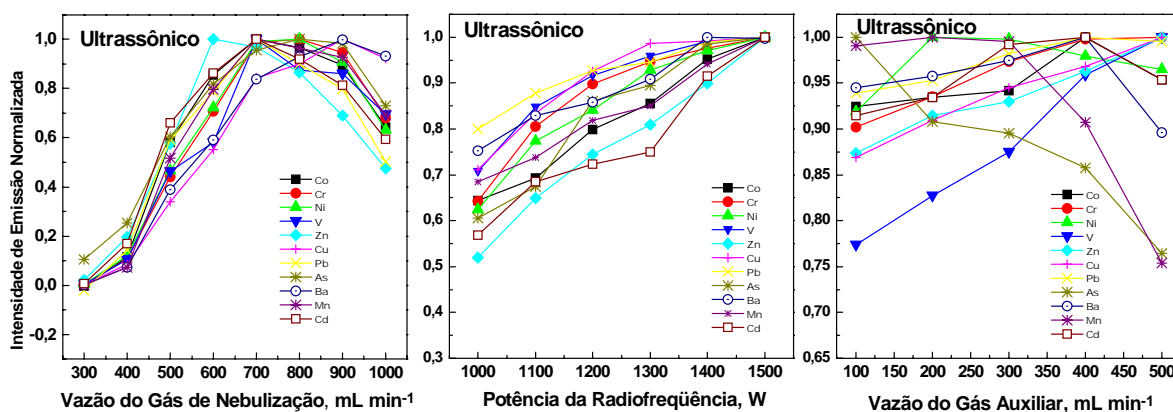


Figura 30. Intensidades de emissão normalizadas dos elementos em função da potência de radiofrequência e das vazões dos gases de nebulização e auxiliar, utilizando-se nebulizador ultra-sônico e vista radial do plasma. Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito e em cada condição investigada.

Também foi investigada a melhor altura da vista de observação do plasma, onde se realizam as medições dos sinais de emissão, localizada entre 10 e 20 mm acima da bobina de indução, para todos os nebulizadores e câmaras de nebulização empregados, em ambas as vistas, como mostra a Figura 31. Observa-se nesta figura que a altura de observação ideal para a configuração axial é 15 mm para a maioria dos elementos, com exceção do Ba (a 16 mm) e As (a 14 mm), empregando-se o nebulizador concêntrico adaptado à câmara

ciclônica. Na configuração radial obtêm-se a maior intensidade de emissão quando a altura de observação é 15 ou 16 mm, com exceção do Cd utilizando-se USN, sendo 14 mm a melhor altura de observação para este elemento.

Em relação à altura das vistas de observação, conclui-se que, embora haja pequenas variações, os resultados encontrados estão em concordância com o que é recomendado pelo fabricante do instrumento, onde a altura ideal é 15 mm acima da bobina de indução, para ambas as vistas.

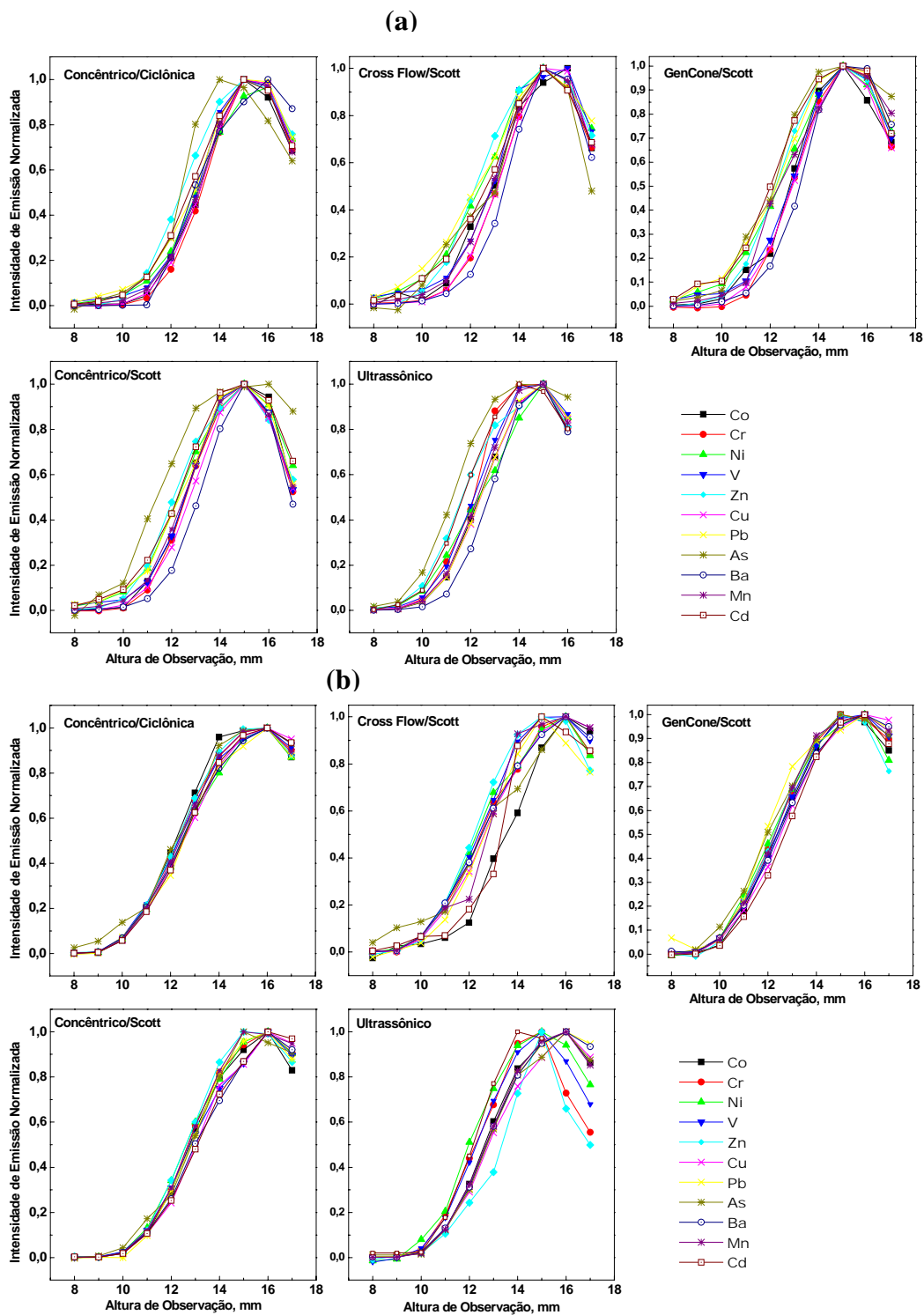


Figura 31. Intensidades de emissão normalizadas dos elementos em função da altura de observação (a) vista axial (b) vista radial. A potência do plasma e as vazões dos gases de nebulização e auxiliar foram escolhidos de acordo com as Figuras 27-30. Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito e em cada condição investigada.

4.2 PARÂMETROS ANALÍTICOS

Os parâmetros otimizados e estabelecidos conforme discutido anteriormente foram testados quanto à precisão e exatidão pela análise de amostra de água certificada. Resultados concordantes com os certificados foram obtidos com nível de confiança de 95 % e RSD < 2%. A seguir, os LDs (calculados considerando 3s de 10 medidas consecutivas do branco, sendo s o desvio padrão) dos analitos em HNO₃ 5% (v/v) foram calculados. Como esperado, os mais baixos LDs foram obtidos usando-se o nebulizador ultra-sônico, como mostra a Tabela IV. Com relação aos nebulizadores GemCone®, “cross flow” e concêntrico, pode ser visto que os LDs encontrados são melhores com o uso do nebulizador concêntrico acoplado à câmara de nebulização ciclônica. Isto pode ser devido à qualidade do aerossol produzido e separado nessa câmara, que é constituído por gotas menores, dando maior estabilidade ao plasma. Na Tabela IV pode ser observado também que os LDs obtidos usando-se a configuração do plasma no modo axial foram notavelmente mais baixos dos que os obtidos no modo radial, em cada uma das condições examinadas. Vale salientar também que os LDs obtidos e mostrados na Tabela IV são mais baixos que os reportados em trabalhos realizados na década de oitenta.^{1,15,20} Isto se deve, principalmente, às inovações introduzidas nos espectrômetros mais recentes. Na tabela IV observa-se que os LDs do Pb e As são notavelmente mais altos. Isto é devido ao fato do sinal do branco do Pb ser relativamente mais alto e no caso do As o ruído é maior, pois o As emite na região do UV do espectro eletromagnético, conforme já discutido.

Com respeito à robustez do plasma (na vista axial) nas condições otimizadas, quantificada pela medida da razão das intensidades das linhas do Mg, atômica em 285,213 nm e iônica em 280,271 nm os valores obtidos foram: 9,8; 14,1; 12,3; 14,0 e 14,2 para os nebulizadores ultra-sônico, concêntrico acoplado à câmara Scott, concêntrico acoplado à câmara ciclônica, “cross flow” e GemCone®, respectivamente. O plasma é considerado robusto se a intensidade da razão do Mg(II)/Mg(I) for 10 ou maior que esse valor.^{1,74} Então, o plasma é robusto nas condições investigadas, exceto na presença de aerossol produzido pelo nebulizador ultra-sônico. A mais baixa robustez do plasma com o emprego do USN pode ser devida à alta quantidade de amostra introduzida no plasma, bem como à etapa de dessolvatação (remoção da água) que deprecia as condições de excitação, ou seja, o vapor

de água presente na solução da amostra aumenta a densidade eletrônica no plasma, mantendo constantes as condições de excitação. Ao se remover o solvente (na dessolvatação) essas condições são alteradas e pioradas.¹ Podemos constatar também que para um mesmo nebulizador, no caso o nebulizador concêntrico, a robustez do plasma muda quando são usadas diferentes câmaras de nebulização, possivelmente por causa da qualidade do aerossol produzido.

Tabela IV. Limites de detecção (em ng mL⁻¹) dos elementos em HNO₃ 5 % (v/v) em função de diferentes nebulizadores e câmaras de nebulização.

Condições	Elementos										
	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Ultra-sônico Axial	1,1	0,002	0,03	0,02	0,03	0,04	0,003	0,08	0,22	0,04	0,02
Ultra-sônico Radial	10	0,01	0,07	0,16	0,13	0,16	0,01	0,43	1,4	0,28	0,77
Concêntrico Axial/Scott	14	0,02	0,89	0,56	0,65	0,44	0,03	0,84	5,2	0,71	0,66
Concêntrico Radial/Scott	23	0,12	1,0	2,5	1,6	0,86	0,11	5,2	14	2,6	2,4
Concêntrico Axial/Ciclôn.	8,2	0,02	0,22	0,41	0,33	0,41	0,05	0,75	1,5	1,4	0,55
Concêntrico Radial/Ciclôn.	26	0,14	0,63	1,1	1,4	2,4	0,13	4,6	8,8	3,3	1,6
Cross Flow ^a Axial	16	0,02	1,2	0,52	0,43	0,52	0,05	2,6	3,9	1,7	0,85
Cross Flow ^a Radial	73	0,15	2,5	3,2	8,1	2,7	0,37	7,6	14	4,0	4,2
GemCone ^{®a} Radial	87	0,91	3,8	4,3	4,8	4,3	0,81	14	37	6,0	9,5
GemCone [®] Axial	14	0,32	0,80	0,72	0,82	3,0	0,76	3,8	8,9	2,6	1,2
GemCone [®] Axial ^b	26	0,31	1,2	0,72	1,1	1,0	0,11	2,3	10	3,8	1,3

^a: conectado à câmara de nebulização Scott;

^b: elementos em HNO₃ 14% (v/v) + HF 12% (v/v) + HCl 6% (v/v)

4.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Inicialmente, a determinação dos analitos foi realizada em sedimento marinho cujo conteúdo de ácido na solução da amostra era alta {14% (v/v) em HNO₃ + 12% (v/v) em HF + 6% (v/v) em HCl}, bem como de sólidos dissolvidos (alta concentração de NaCl e Si, principalmente). Nesse caso, o nebulizador GemCone[®] (acoplado à câmara de nebulização Scott) foi empregado, devido à presença de HF e alto teor de sólidos dissolvidos, que poderiam causar corrosão e/ou entupir o nebulizador. Esses ácidos presentes na solução da amostra podem afetar a formação do aerossol⁹⁴ e, assim sendo, os LDs dos analitos foram calculados novamente utilizando-se o branco da amostra (última linha da tabela IV). Fazendo-se uma comparação entre as duas últimas linhas da Tabela IV, sendo em ambos os casos utilizada a mesma instrumentação, diferenciando-se apenas na concentração dos ácidos presentes no branco da amostra, podemos observar que a diferença mais notável relaciona-se com o As. De fato, foi verificado que as interferências devidas aos ácidos são baixas para alguns elementos, uma vez que os RSDs para 10 medidas consecutivas do branco adicionado de 20 µg L⁻¹ de Cd e Co foram menores do que 3%. Mas, no caso da solução da amostra, os sinais dos analitos aumentaram notavelmente após a terceira medida, tanto com a vista radial ou axial. Entretanto, o sinal permaneceu no nível esperado pela lavagem da câmara de nebulização com solução de HNO₃ 5% (v/v) durante 60 s entre cada ciclo de leitura da amostra, ou pela diluição da solução da amostra com água em, pelo menos, 10 vezes. Então, foi concluído que, quando possível, a solução da amostra de sedimento marinho deveria ser diluída, ou a câmara de nebulização deveria ser lavada por 60 s entre cada ciclo de leitura da amostra de sedimento marinho. Entretanto, para a detecção e quantificação do As no sedimento marinho certificado, a solução da amostra não poderia ser diluída, e da mesma forma, para Co, Pb, Cd e Cu na amostra real de sedimento marinho, cujas concentrações são baixas. Assim sendo, neste trabalho, a lavagem da câmara de nebulização foi a alternativa usada para a determinação de Cd, Co, Pb e As. Ainda com relação às duas últimas linhas da Tabela IV, pode-se observar que os sinais do Cu e do Mn diminuíram, possivelmente por causa da supressão de ionização causada pelos ácidos presentes. Observou-se que os sinais dos brancos não aumentaram por causa da maior

quantidade de ácido presente. Isto pode ser atribuído ao controle feito para impedir contaminações e/ou à supressão causada pelos ácidos. Assim sendo, o aumento de sinal devido à contaminação pode não ser observado, pois é anulado pela supressão. No caso do As, o aumento do LD é devido ao aumento do ruído, que é maior quando a mistura ácida é usada, pois se observou que o sinal do branco é semelhante em ambas as condições.

A calibração com PI foi também testada para estas amostras, mas ela não foi satisfatória, devido à complexidade da matriz da amostra, a qual pode afetar diferenciadamente cada elemento. Entre os padrões internos testados, Ge e Sc não foram eficientes para todos os casos, enquanto que o Ga medido a 417,206 nm foi eficaz para Cd, como mostrado na Tabela V.

Conforme reportado,^{41,71} o As pode causar interferência espectral sobre a medida do Cd, em 228,802 nm. Linhas de emissão do Cd alternativas não puderam ser usadas devido à interferência espectral do Fe (em 226,502 nm), ou baixa intensidade da linha de emissão (em 214,38 nm). Mas, como mostra a Tabela V, esta interferência espectral foi superada quando o Cd foi medido pela integração da área do pico demarcada com somente 3 pontos/pico, ao invés de 7 pontos/pico. Verifica-se também na Tabela V que a precisão e exatidão das medidas de Cd e Co melhoraram quando a câmara de nebulização foi lavada e/ou a vazão do gás de nebulização foi de 600 mL min⁻¹ e a potência de radiofrequência no valor de 1300 ou 1500 W. Além disso, com respeito à determinação do Co, considerando as investigações mostradas na Tabela V, o modo de medida em área do pico a 1300 W é recomendado. Com relação ao As, não mostrado na Tabela V, somente a vista axial pôde ser usada, por não ser detectado quando a vista radial do plasma foi utilizada. Nesse caso, o As foi medido usando-se 7 pontos/pico, mas a câmara de nebulização precisou ser lavada como no caso da determinação de Cd e Co, para a obtenção de resultados mais exatos e precisos. Procedimento semelhante ao utilizado para a determinação de As foi adotado para Pb e Cu. Mas, para a determinação destes elementos tanto a vista axial como a radial puderam ser utilizadas. Assim sendo, a vista radial foi escolhida, com lavagem da câmara de nebulização.

Tabela V. Influência dos diversos parâmetros na determinação de Cd e Co em sedimento marinho (PACS-2). Os valores certificados de Co e Cd são $11,5 \pm 0,3 \mu\text{g g}^{-1}$ e $2,11 \pm 0,15 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Co, $\mu\text{g g}^{-1}$				
	1300W/Axial ^a Área do Pico	1500W/Axial ^a Área do Pico	Axial ^a Altura do Pico	Radial ^a Altura do Pico
Sem lavagem da câmara de nebulização	10,9	15,6	11,8	8,78
Desvio padrão	0,98	2,8	2,8	1,10
Lavagem da câmara de nebulização por 60s	11,5	10,1	10,8	8,41
Desvio Padrão	0,45	0,10	0,13	0,32
PI de Ga (em 417,206 nm)	9,5	-	-	-
Desvio Padrão	0,61	-	-	-

Cd, $\mu\text{g g}^{-1}$					
	1500W/Axial ^a 0,6 L min ⁻¹ 3 pontos/pico	1500W/Axial ^a 0,8 L min ⁻¹ 3 pontos/pico	1300 W/Axial ^b 0,6 L min ⁻¹		
			3 Pontos/pico	7 Pontos/pico	Altura do Pico
Sem lavagem da câmara de nebulização	2,36	2,74	-	-	-
Desvio Padrão	0,38	0,66	-	-	-
Lavagem da câmara de nebulização por 60s	1,98	2,42	2,05	2,53	2,56
Desvio Padrão	0,07	0,03	0,12	0,08	0,08
Padrão Interno de Ga 417,206	2,18	-	-	-	-
Desvio Padrão	0,09	-	-	-	-

Vazão do gás auxiliar: 0,2 L min⁻¹; 3 pontos/pico foram usados para a determinação de Co, ^a 5 medidas consecutivas; ^b 3 medidas consecutivas

Com relação às outras amostras analisadas, cujos resultados da análise são mostrados na Tabela VI, os nebulizadores e vista de observação do plasma foram selecionados de acordo com a concentração do analito esperada. Para a determinação dos analitos nas amostras de água e chá o USN foi a primeira escolha, sendo realizada a medição de todos eles utilizando-se esse nebulizador. Mas, se a concentração do analito era mais alta que o esperado na amostra, os nebulizadores “cross flow” ou concêntrico foram posteriormente empregados. No caso das amostras de plantas, o nebulizador GemCone[®] foi a primeira escolha, em virtude da menor probabilidade de haver entupimento. Assim sendo, foi realizada a medição de todos os elementos investigados empregando-se esse nebulizador. Quando o analito não pôde ser quantificado usando-se o nebulizador GemCone[®], então foi testado o nebulizador concêntrico acoplado a câmara de nebulização ciclônica, tendo-se em vista os menores LDs obtidos com este sistema. Se o analito ainda não era mensurável o USN foi finalmente utilizado. O USN foi a última alternativa haja vista a maior possibilidade de ocorrerem interferências não espectrais, conforme reportado na literatura.¹³ Devido às baixas concentrações de alguns elementos, até mesmo com o uso do USN e vista axial eles não puderam ser detectados em algumas amostras, como pode ser observado na Tabela VI. O Ni em folhas de maçã não foi detectado usando-se nebulizadores pneumáticos, mas também não pôde ser determinado exatamente usando USN, devido à interferência da matriz. O efeito do ácido na nebulização ultra-sônica é relatado⁹⁴ como o responsável por causar drástica diminuição na produção do aerossol, não sendo o mesmo efeito observado em relação aos nebulizadores pneumáticos. Todavia, a concentração de HNO₃ nas soluções de calibração foi ajustada com a existente na amostra de folhas de maçã e, assim sendo, o ácido não é o responsável pela obtenção de resultados não exatos, e sim os componentes presentes da amostra. Isto também pode ser a causa da não obtenção do valor informado de Co nesta mesma amostra. Uma vez que a calibração por adição de padrão requer maior consumo de amostra, esta técnica de calibração não foi investigada no presente trabalho. Além disso, como esta técnica pressupõe a obtenção de “curvas de calibração” rigorosamente lineares, a exatidão dos resultados nem sempre é boa. A calibração por adição de padrão é trabalhosa numa análise multielementar e por isso este tipo de calibração é quase sempre a última escolha. Assim sendo, a calibração externa foi utilizada para a determinação de todos os elementos investigados. Curvas de calibração

lineares com 5 pontos e coeficiente de regressão linear típico de 0,999 foram obtidas, conforme mostrado na Tabela VII. Nessa tabela podem ser observadas também as concentrações das soluções de calibração utilizadas, sendo mais baixas mediante o uso do nebulizador ultra-sônico e vista axial, conforme o esperado. Comparando-se as vistas radial e axial, para um mesmo nebulizador, as concentrações das soluções são também uma ordem de grandeza menor quando a vista axial é utilizada.

Tabela VI. Concentração dos elementos nas amostras analisadas. Os valores em parênteses são os desvios padrão de 3 determinações (análises em triplicata).

Análito	Água de Torneira, $\mu\text{g L}^{-1}$	Água de Chuva, $\mu\text{g L}^{-1}$	Água Subterrânea, $\mu\text{g L}^{-1}$	Água de Rio, $\mu\text{g L}^{-1}$	Folhas de Maçã, $\mu\text{g g}^{-1}$		Sedimento Marinho, $\mu\text{g g}^{-1}$			Ascúsculas de <i>Pinus</i> , $\mu\text{g g}^{-1}$	Folhas de Bambu, $\mu\text{g g}^{-1}$	Folhas de Eucalipto, $\mu\text{g g}^{-1}$	Chá, $\mu\text{g g}^{-1}$ ^c
					Certificado	Medido	Certificado	Medido	MD				
As	<1,1 ^b	<1,1 ^b	<1,1 ^b	1,2 (0,1)	0,038 ± 0,007	<0,33 ^b	26,2 ± 1,5	26 (1,7)	26,1 (0,14)	<0,33 ^b	<0,33 ^b	<0,33 ^b	<0,03 ^b
Ba	60 (2)	1,6 (0,08)	22 (1)	64 (1)	49 ± 2	50 (0,30)	-	792 (166)	410 (17)	4,2 (0,40)	40 (0,20)	60 (0,4)	0,046 (0,003)
Cd	<0,032 ^b	0,10 (0,05)	<0,032 ^b	0,11 (0,090)	0,013 ± 0,0022	0,009 (0,004)	2,11 ± 0,15	2,71 (0,31)	0,29 (0,05)	0,12 (0,01)	< 0,032 ^b	0,021 (0,0010)	0,017 (0,005)
Co	< 0,024 ^b	< 0,024 ^b	< 0,024 ^b	0,57 (0,02)	0,09 ^a	0,059 (0,007)	11,5 ± 0,3	12,6 (0,8)	9,80 (0,4)	0,14 (0,01)	0,023 (0,003)	0,011 (0,005)	0,036 (0,002)
Cr	0,18 (0,01)	0,05 (0,01)	0,75 (0,01)	2,9 (0,1)	0,30 ^a	0,31 (0,02)	90,7 ± 4,6	106 (6)	75,9 (2,7)	0,41 (0,03)	0,53 (0,07)	0,64 (0,004)	0,70 (0,010)
Cu	2,7 (0,2)	0,30 (0,02)	< 0,041 ^b	3,8 (0,2)	5,64 ± 0,24	5,6 (0,060)	310 ± 12	377 (11)	16,9 (1,0)	1,89 (0,08)	5,3 (0,50)	5,7 (0,07)	1,22 (0,01)
Mn	2,3 (0,04)	2,60 (0,05)	0,062 (0,030)	25 (1)	54 ± 3	52 (1)	374 ± 0,23	372 (16)	614 (19)	233 (7)	302 (6)	1299 (2)	194 (8)
Ni	0,68 (0,04)	0,31 (0,07)	<0,081 ^b	2,1 (0,4)	0,91 ± 0,12	0,56 (0,03)	39,5 ± 2,3	40,5 (2,5)	33,7 (1,5)	0,31 (0,02)	1,02 (0,09)	1,4 (0,1)	1,0 (0,01)
Pb	1,2 (0,1)	1,7 (0,2)	1,9 (0,1)	3,6 (0,1)	0,470 ± 0,024	0,48 (0,2)	183 ± 8	208 (15)	28,6 (1,2)	0,85 (0,06)	2,2 (0,20)	1,2 (0,020)	0,03 (0,003)
V	0,08 (0,01)	0,047 (0,015)	0,22 (0,02)	5,7 (0,5)	0,26 ± 0,03	0,26 (0,04)	133 ± 5	147 (8)	98,4 (2,3)	0,22 (0,03)	0,24 (0,07)	0,09 (0,01)	< 0,001 ^b
Zn	11 (0,3)	6,8 (0,2)	5,8 (0,4)	10 (1)	12,5 ± 0,3	12,7 (0,7)	374 ± 23	362 (28)	66 (3)	26 (2)	20 (1)	26 (1)	3,1 (0,05)

^a: valor informado; ^b: LDs usando-se nebulizador ultra-sônico e vista axial; ^c: relativo a um sachê de chá, contendo 2 g de massa da amostra MD; amostra real de sedimento marinho.

Tabela VII. Coeficiente de correlação (R^2), inclinação das curvas de calibração (S) e concentrações das soluções de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$) em função dos nebulizadores e vista de observação do plasma.

Elemento	Nebulizadores e Vista de Observação											
	USN						PN					
	Radial			Axial			Radial			Axial		
R^2	S	Concentr. das soluções	R^2	S	Concentr. das soluções	R^2	S	Concentr. das soluções	R^2	S	Concentr. das soluções	
As	0,9993	4,5	10 - 50	0,9997	60	10 - 50	0,9994	1,6	80 - 120	0,9996	5,3	10 - 50
Ba	0,9996	647200	0,05 - 1,5	0,9989	983800	0,01 - 1,0	0,9999	6310	0,5 - 15	0,9991	61280	1,0 - 5,0
Cd	0,9992	473	1 - 10	0,9999	7881	0,1 - 1,0	0,9994	19	10 - 50	0,9997	498	1,0 - 5,0
Co	0,9998	3028	0,05 - 1,5	0,9992	4537	0,01 - 1,0	0,9998	9,3	10 - 50	0,9994	1420	1,0 - 5,0
Cr	0,9996	5232	1 - 20	0,9997	7017	1 - 5	0,9999	68	40 - 120	0,9998	320	1,5 - 20
Cu	0,9995	14210	1 - 20	0,9997	8895	0,1 - 2,0	0,9998	119	10 - 50	0,9990	862	1,5 - 20
Mn	0,9999	533400	0,05 - 1,5	0,9998	68970	0,1 - 1,0	0,9999	842	0,5 - 15	0,9997	10040	1,0 - 5,0
Ni	0,9998	2459	1 - 20	0,9996	2713	1 - 5	0,9999	9,9	20 - 60	0,9993	193	10 - 50
Pb	0,9991	365	1 - 20	0,9998	293	0,1 - 2,0	0,9996	5,8	40 - 120	0,9998	94	10 - 50
V	0,9997	3011	1 - 20	0,9998	2573	1 - 5	0,9996	40	10 - 50	0,9998	1182	1,5 - 20
Zn	0,9999	109	1 - 20	0,9994	2488	1,0 - 5,0	0,9998	22	10 - 50	0,9998	181	1,5 - 20

USN: nebulizador ultra-sônico e PN: nebulizador pneumático.

S: Intensidade de emissão (I). $\mu\text{g L}^{-1}$

5 CONCLUSÕES

Pode-se concluir a partir deste estudo, que com o estado da arte dos instrumentos de ICP OES atuais é possível determinar baixas concentrações de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, P, V e Zn (na ordem de $0,07\mu\text{g L}^{-1}$ e $0,03\mu\text{g g}^{-1}$). Foi visto que um aumento de sensibilidade é alcançado pelo uso de nebulizador concêntrico acoplado à câmara de nebulização ciclônica, quando comparado ao uso do mesmo nebulizador acoplado a câmara de nebulização Scott. No entanto, a câmara de nebulização ciclônica nem sempre pode ser utilizada, como no caso da solução da amostra de sedimento marinho contendo HF, o qual reage com o vidro, material constituinte da câmara. Amostras de matrizes complexas, como sedimento marinho em meio contendo diferentes ácidos podem ser analisadas, quando a câmara de nebulização é lavada por pelo menos 60 s entre cada ciclo de leitura e/ou a solução da amostra é diluída. A robustez do plasma não é efetiva para a eliminação de todas as interferências não espectrais, pois outros recursos foram necessários mediante a utilização da vista axial do plasma. No caso da amostra de sedimento marinho, as interferências não espectrais são causadas pelos componentes da amostra, tanto na vista axial como na vista de observação radial do plasma. A interferência do As sobre Cd pode ser superada se o Cd é medido em área de pico com somente 3 pontos por pico. Com o uso de nebulizador ultra-sônico são obtidos baixos LDs, mas o plasma é menos robusto, e, conseqüentemente, mais sensível aos efeitos da matriz da amostra.

Em vista de alguns problemas de interferências observadas durante o trabalho, em trabalhos futuros pretende-se investigar a calibração multivariada e a utilização de outros elementos para serem usados como padrão interno, visando-se a correção de interferências não-espectrais.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nölte, J.; *ICP Emission Spectrometry, A practical Guide*; Willey-VCH: Weinheim, 2003, 267 p.
2. Silva, F.V.; Trevizan, L.C.; Silva, C.S.; Nogueira, A.R.A; Nóbrega, J.A.; *Spectrochim. Acta B* **2002**, 57, 1905.
3. Ivaldi, J.C.; Tyson, J.F.; *Spectrochim. Acta B* **1995**, 50, 1207.
4. Stepan, M.; Musil, P.; Poussel, E.; Mermet, J.M.; *Spectrochim. Acta B* **2001**, 56, 443.
5. Chausseau, M.; Mermet, J.M.; *J. Anal. Chem.* **2001**, 370, 341.
6. Yunes, N.; Moyano, S.; Cerutti, S.; Gásquez, J.A.; Martinez, L.D.; *Talanta* **2003**, 59, 943.
7. Chen, C.; Jiang, S.; *Spectrochim. Acta B* **1996**, 51, 1813.
8. Wuilloud, R.G.; Wuilloud, J.C.; Olsina, R.A.; Martinez, L.D.; *Analyst* **2001**, 126, 715.
9. La Freniere, K.E.; Rice, G.W.; Fassel, V.A.; *Spectrochim. Acta B* **1985**, 40, 1495.
10. Giné, M.F.; *Espectrometria de Emissão Atômica Plasma Acoplado Indutivamente ICP-AES*; CENA: Piracicaba, SP, 1998, 143 p.
11. Montaser, A.; *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; Wiley-VCH: Nova Iorque, 1998, 964 p.
12. Berman, S.S.; McLaren, J.W.; Willie, S.N.; *Anal. Chem.* **1980**, 52, 488.
13. Masson, P.; Orignac, D.; Vives, A.; Prunet, T.; *Analisis* **1999**, 27, 813.
14. Olson, K.W.; Haas, W.J.; Fassel, V.A.; *Anal. Chem.* **1977**, 49, 632.
15. Poussel, E.M.; Mermet, J.M.; *Spectrochim. Acta B* **1986**, 41, 49.
16. Castellano, T.M.; Vela, N.P.; Caruso, J.A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, 7, 807.
17. Desboeufs, K.V.; Losno, R.; Colin, J.L.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 375, 567.
18. Brenner, I.B.; Bremier, P.; Lemarchand, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, 7, 819.
19. Vassileva, E.; Hoenig, M.; *Spectrochim. Acta B* **2001**, 56, 223.
20. Fassel, V. A.; Bear, B.R.; *Spectrochim. Acta B* **1986**, 41, 1089.

21. Cerutti, S.; Salonia, J.A.; Ferreira, S.L.; Olsina, R.A.; Martinez, L.D.; *Talanta* **2004**, 63, 1077.
22. Cienfuegos, F.; Vaitsman, D.; *Análise Instrumental*; Interciência: Rio de Janeiro, 2000, 606 p.
23. Marjanovic, L.; McCrindle, R.; Botha, B.; Potgieter, H.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 983.
24. Silva, C.S.; Blanco, T.; Nóbrega, J.A.; *Spectrochim. Acta B* **2002**, 57, 29.
25. Mokgalaka, N.S.; McCrindle, R.I.; Botha, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 1375.
26. Krejcová, A.; Cernohorský, T.; *Food Chem.* **2003**, 82, 303.
27. Santos, E.J.; Oliveira, E.; *J. Food Compos. Anal.* **2001**, 14, 523.
28. Gervasio, A.P.; Reis, B.; Giné, M.F.; Filho, H.B.; *Quím. Nova*, **2000**, 23, 482.
29. Merson, S.; Evans, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 372.
30. Gümügüm, B.; Ünlü, E.; Tez, Z.; Gülsün, Z.; *Chemosphere* **1994**, 29, 111.
31. Atanassova, D.; Stefanova, V.; Russeva, E.; *Talanta* **1998**, 47, 1237.
32. Alfy, S.; Rassoul, A.; *Wat. Res.* **1993**, 7, 1253.
33. Liang, P.; Qin, Y.; Hu, B.; Peng, T.; Jiang, Z.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, 440, 207.
34. Nhan, T.; ICP-AES Instruments at Work; Varian ICP-2. Junho, 1991.
35. Liberatore, P.; Instruments at Work; Varian ICP-16. Setembro, 1994.
36. Boss, C.; Fredeen, K.; *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*; PerkinElmer: USA, 1997.
37. Jarvis, K.E.; Gray, A.L.; Houk, R.S.; *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie & Son Ltd.: Nova Iorque, 1992.
38. Jarvis, I.; Jarvis, K.; *Chem. Geology* **1992**, 95, 1.
39. Optima 2000 *User's Guide PerkinElmer Instrument*; affiliates of PerkinElmer LLC, Alemanha, 2000.
40. Spectro Instruments. Disponível em: <<http://www.spectro-ai.com>> Acesso em: 10 de janeiro de 2005.
41. Pozebon, D.; Martins, P.; *At. Spectrosc.* **2002**, 23, 111.
42. Nham, T.; Wiseman, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 790.

43. Abdallah, M.H.; Diemiaszonek, R.; Jarosz, J.; Mermet, J.M.; Robin, J.; Trassy, C.; *Anal. Chim. Acta*, **1976**, 84, 271.
44. Fister, J.; Olesik, J.; *Spectrochim. Acta B* **1991**, 46, 869.
45. Neto, J.A.; Silva, J.B.; Neto, R.R.; Curtius, A.; Souza, I.; *Quím. Nova* 1998, 21, 405.
46. Mora, J.; Todolí, J.; Rico, I.; Canals, A.; *Analyst* **1998**, 123, 1229.
47. Vermeiren, K.; Taylor, P.D.; Dams, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, 2, 383.
48. Rojas, I.; Murillo, M.; Carrión, N.; Chirinos, J.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 376, 110.
49. Carrión, N.; Murillo, M.; Montiel, E.; Diaz, D.; *Spectrochim. Acta B* **2003**, 58, 1375.
50. Mermet, J.; Todolí, J.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 378, 57.
51. Fujishiro, Y.; Kubota, M.; Ishida, R.; *Spectrochim. Acta B* **1984**, 4, 617.
52. Novak, J.; Lillie, D.; Boorn, A.; Browner, R.; *Anal. Chem.* **1980**, 52, 576.
53. Sharp, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, 3, 939.
54. Ivaldi, J.; Vollmer, J.; Slavin, W.; *Spectrochim. Acta B* **1991**, 46, 1063.
55. Sharp, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, 3, 613.
56. Silva, C.; Nóbrega, J.; Blanco, T.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 1194.
57. Caughlin B., Blades, M.; *Spectrochim. Acta B* **1987**, 42, 353.
58. Todolí, J.; Mermet, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 863.
59. Beres, S.; Brückner, P.; Denoyer, E.; *At. Spectrosc.* **1994**, 15, 96.
60. Darbha, L.; Suryanarayana, M.; Natarajan, S.; *Spectrochim. Acta B* **1992**, 47, 581.
61. Cairns, W.; Barbante, C.; Capodaglio, G.; Cescon, P.; Gambaro, A.; Eastgate, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 286.
62. Gustavsson, A.; *Spectrochim. Acta B* **1984**, 39, 85.
63. Olesik, J.; Fister, J.; *Spectrochim. Acta B* **1991**, 46, 851.
64. Canals, A.; Hernandis, V.; Browner, R.; *Spectrochim. Acta B* **1990**, 45, 591.
65. Koropchak, J.; Mugisha, H.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, 4, 291.
66. Olesik, J.; Bates, L.; *Spectrochim. Acta B* **1995**, 50, 285.
67. Ebdon, L.; Foulkes, M.; Sutton, K.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 213.

68. Wang, Z.; Ni, Z.; Qui, D.; Chen, T.; Tao, G.; Yang, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 273.
69. Isoyama, H.; Uchida, T.; Nagashima, T.; Ohira, O.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 1370.
70. Goodall, P.; Foulkes, M.; Ebdon, L.; *Spectrochim Acta B* **1993**, 48, 1563.
71. Lambkin, D.; Alloway, B.; *Sci. Total Environ.* **2000**, 256, 77.
72. Choot, E.; Horlick, G.; *Spectrochim. Acta B* **1986**, 41, 907.
73. Danzaki, Y.; Wagatsuma, K.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, 447, 171.
74. Silva, J.; Baccan, N.; Nóbrega, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 310.
75. Mannio, J.; Järvinen, O.; Tuominen, R.; Verta, M.; *Sci. Total Environ.* **1995**, 160/161, 433.
76. Salch M.; Wilson, B.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **1999**, 44, 113.
77. Salomon, S.; Jenne, V.; Hoenig, M.; *Talanta* **2002**, 57, 157.
78. Menegário, A.; Giné, M.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 414.
79. Dressler, V.; Pozebon, D.; Curtius, A.; *Spectrochim. Acta B* **1998**, 53, 1527.
80. Ihli, N.; Baker, S.; *J. Food Compos. Anal.* **2001**, 14, 619.
81. Cundeva, K.; Stafilov, T.; Pavlovska, G.; *Microchem. J.* **2000**, 65, 165.
82. Esteban, A.; Garcinunõ, R.; Angelino, S.; Fernández, P.; Cámara, C.; *Talanta* **1999**, 48, 959.
83. Umashankar, V.; Radhamani, R.; Ramadoss, K.; Murty, D.; *Talanta* **2002**, 57, 1029.
84. Hall, G.; Jefferson, C.; Michel, F.; *J. Geochem. Explor.* **1988**, 30, 63.
85. Farías, S.; Casa, V.; Vázquez, C.; Ferpozzi, L.; Pucci, G.; Cohen, I.; *Sci. Total Environ.* **2003**, 309, 187.
86. Bonotto, D.; Silveira, E.; *J. S. Am. Earth Sci.* **2003**, 15, 911.
87. Silva, M.; Frescura, V.; Curtius, A.; *Spectrochim. Acta B* **2000**, 55, 803.
88. Cheung, K.; Poon, B.; Lan, C.; Wong, M.; *Chemosphere* **2003**, 52, 1431.
89. Prego, R.; García, A.; *Environ. Poll.* **2003**, 121, 425.
90. Moor, C.; Lymberopoulou, T.; Dietrich, J.; *Microchim. Acta* **2001**, 136, 123.
91. Betinelli, M.; Beone, G.; Spezia, S.; Baffi, C.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, 424, 289.
92. Wei, R.; Haraguchi, H.; *Anal. Sci.* **1999**, 15, 729.

93. Caroli, S.; Senofonte, O.; Caimi, S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 773.
94. Carré, M.; Lebas, K.; Marichy, M.; Mermet, M.; Poussel, E.; Mermet, J.; *Spectrochim. Acta B* **1995**, 50, 271.