

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE
ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA
ACOPLADO INDUTIVAMENTE COM CONFIGURAÇÃO AXIAL**

Lilian Cristina Trevizan*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA
ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

*** Bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2007**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

T813ac

Trevizan, Lilian Cristina.

Avaliação das condições operacionais de espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial / Lilian Cristina Trevizan. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

136 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Métodos ópticos – ICP OES. 2. Química analítica. 3. Instrumentação. I. Título.

CDD: 543.085 (20^a)

*“Devemos modelar nossas palavras até se tornarem
o mais fino invólucro dos nossos pensamentos”*

(Clarice Lispector)

Dedico este trabalho às pessoas que mais amo:
aos meus pais Carlos e Clarice
e ao meu marido Robson
por terem me acompanhado, apoiado
e incentivado durante todos esses anos.

Obrigada pela paciência e pela força.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por todas as oportunidades que surgiram em minha vida e pela proteção e força para enfrentar os obstáculos.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Joaquim, pela orientação, dedicação, apoio e amizade. Pelas valiosas sugestões, conselhos e profissionalismo dispensados ao longo desses seis anos de convivência.

A Dra. Ana Rita, pela amizade e apoio durante todos esses anos e pelas sugestões imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo (*in memoriam*) pelos inúmeros ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Edivaldo pela parceria nas análises de bebidas alcoólicas.

Ao Edivan, pela amizade sincera, pelas discussões, sugestões e parceria na realização deste trabalho.

Ao Celso e à Flavia pelas risadas e pela boa convivência.

Aos amigos do ex-GAIA, Cíntia, Barrinha, Carla, Clésia, Dani, Edivaldo, Fernando, Letícia, Marcos e Sherlan, que mesmo distantes, sempre me ajudaram e cada vez mais se mostram amigos de verdade.

À Kelly e Heron pela amizade.

À Adriana, Marquinho, Carol e Fábio pela experiência de ajudar em trabalhos de iniciação científica e pesquisa química.

A Dani e Alexandra pela amizade e ótima convivência.

Aos amigos do GAIA, Adriana(s), Alexandra, Allen, Andréa(s), Caio, Carla, Carol, Cláudia, Dani, Edenir, Edivan, Eveline, Fabiana, Fernanda, Gilberto, Guto, Mário, Marquinho, Rodolfo, Silmara, Silvéria, Silvia, Telma e Wladiana pela convivência.

Aos meus pais Carlos e Clarice por me ensinarem a dar valor ao conhecimento e por todo amor, carinho e dedicação a mim oferecidos em todos os momentos.

Ao Robson pelo amor, companheirismo e por compreender os momentos de ausência.

À Júlia e Bruna pelas brincadeiras e descontração.

À Patty pela companhia.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida (Processo 140091/03-3).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelos recursos recebidos no âmbito do Projeto de Auxílio à Pesquisa 2002/04473-6.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade.

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM/UFSCar), onde parte do trabalho foi desenvolvida.

Às secretárias da pós-graduação: Ariane, Cristina e Luciane pelo atendimento e ajuda.

LISTA DE ABREVIATURAS

- **BEC:** concentração equivalente ao sinal de fundo
- **CCD:** dispositivo de carga acoplada
- **CRM:** material de referência certificado
- **DIHEN:** nebulizador de injeção direta de alta eficiência
- **DIN:** nebulizador de injeção direta
- **ETV:** vaporização eletrotérmica
- **GSAM:** método generalizado das adições de padrão
- **HPLC:** cromatografia líquida de alta eficiência
- **ICP OES:** espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
- **ICP-MS:** espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente
- **ITV:** vaporização na tocha
- **LDR:** faixa dinâmica linear
- **LOD:** limite de detecção
- **LQD:** limite de determinação quantitativa
- **LTE:** equilíbrio termodinâmico local
- **Mg II / Mg I:** razão das intensidades de emissão de linha iônica (Mg 280 nm) / linha atômica (Mg 285 nm)
- **MIP:** plasma induzido por microondas
- **NAZ:** zona analítica normal
- η_e : densidade eletrônica do plasma
- **NIR:** infravermelho próximo
- **PCA:** análise por componentes principais
- **RSD:** desvio padrão relativo
- **SBR:** razão sinal analítico / sinal de fundo
- T_e : temperatura eletrônica do plasma
- T_g : temperatura do gás (Ar) do plasma
- **TMAH:** hidróxido de tetrametilamônio
- **UV:** ultravioleta
- **VUV:** ultravioleta no vácuo
- **XRF:** fluorescência de raios-X

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 Aplicações da configuração axial do ICP OES.....	20
TABELA 2.1 Características e parâmetros operacionais do ICP OES.	41
TABELA 2.2 Elementos e respectivos comprimentos de onda utilizados.....	42
TABELA 2.3 Condições operacionais do ICP OES com configuração axial utilizadas para avaliação da faixa linear de calibração.	43
TABELA 2.4 Matriz dos experimentos realizados no planejamento fatorial em estrela.	45
TABELA 2.5 Valores da razão Mg II / Mg I obtidos utilizando planejamento fatorial em estrela e empregando diferentes sistemas de introdução de amostras.	48
TABELA 2.6 Análise de variância (ANOVA) para os resultados da Tabela 2.5.	49
TABELA 2.7 Porcentual de recuperação de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, S e Zn para amostra de leite desnatado diluída em meio de CFA-C. Condição robusta: 1,3 kW e 0,9 L min ⁻¹ ; condição não-robusta: 1,0 kW e 0,5 L min ⁻¹ (nebulizador com ranhura em V e câmara Sturman-Masters).	56
TABELA 2.8 Energias de excitação (E _{ex}) ou soma das energias (E _{sum}) das linhas utilizadas para o cálculo da razão intensidade de linha iônica / linha atômica.....	60
TABELA 2.9 Variação da razão Mg II / Mg I em função da concentração de Mg em condições robustas (1,3 kW e 0,9 L min ⁻¹) e não-robustas (1,0 kW e 0,5 L min ⁻¹).....	60
TABELA 2.10 Limites de detecção, limites de determinação quantitativa, região linear de calibração e faixa dinâmica de calibração em condições robustas e não-robustas de operação do ICP OES com configuração axial.....	63
TABELA 2.11 Recuperação de solução 5 mg L ⁻¹ utilizando calibração com todos os pontos e em faixa reduzida (até 10 mg L ⁻¹).	65
TABELA 3.1 Condições operacionais do ICP OES com configuração axial.	70
TABELA 3.2 Programa de aquecimento utilizado para decomposição em forno de microondas com cavidade.....	71
TABELA 3.3 Valores de BEC e LOD.....	72
TABELA 3.4 Análise semi-quantitativa de fígado bovino (NIST 1577b), folhas de macieira (NIST 1515), folhas de pessegueiro (NIST 1547) e folhas de espinafre (NIST 1570a) após digestão em forno de microondas com cavidade.	74

TABELA 3.5 Análise semi-quantitativa de leite em pó desnatado (NIST 1549) após diluição em meio de CFA-C.	75
TABELA 3.6 Percentuais de recuperação para Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S e Zn utilizando condições robusta (1,3 kW e 0,9 L min ⁻¹) e não-robusta (1,0 kW e 0,5 L min ⁻¹) utilizando somente uma solução de referência para calibração.....	76
TABELA 4.1 Parâmetros instrumentais do ICP OES com configuração axial para a análise de bebidas alcoólicas.	83
TABELA 4.2 Resultados da calibração em meio de HNO ₃ 1 % v v ⁻¹ , etanol 25 % v v ⁻¹ e etanol 50 % v v ⁻¹ . Faixa de calibração: 0-10 mg L ⁻¹	88
TABELA 4.3 Percentagens de recuperação de solução multielementar contendo 1 mg L ⁻¹ e utilizando soluções de calibração preparadas em diferentes meios: HNO ₃ 1 % v v ⁻¹ ; etanol 25 % v v ⁻¹ e etanol 50 % v v ⁻¹ . Efeito da adição de solução 1 mg L ⁻¹ de Sc como padrão interno.....	90
TABELA 4.4 Percentagens de recuperação de Ca, Cu, Fe, K e Mg nas amostras de cachaça.	91
TABELA 4.5 Teores médios e desvios padrão para Ca, Cu, Fe, K e Mg determinados nas amostras de cachaça (n = 3).....	92
TABELA 4.6 Percentuais de recuperação dos elementos nas amostras de vinho.....	93
TABELA 4.7 Teores médios e desvios padrão para Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sn e Zn determinados nas amostras de vinho (n = 3).	94
TABELA 4.8 Limites de detecção (LOD) obtidos em meios ácido e etanólico.	95
TABELA 5.1 Formas de calibração utilizadas para análise de aço inoxidável.....	101
TABELA 5.2 Concentrações utilizadas no método das adições de padrão.....	102
TABELA 5.3 Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração axial.....	103
TABELA 5.4 Limites de detecção nos diferentes meios de calibração.	110
TABELA 5.5 Concentrações e recuperações de Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, S e Si utilizando diferentes formas de calibração.	111

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 Esquema dos processos que ocorrem no plasma. Adaptado de Giné-Rosias. ¹⁶	6
FIGURA 1.2 Distribuição dos trabalhos empregando configuração axial por periódico (1999-2006).....	14
FIGURA 2.1 (a) ICP OES Vista AX; (b) detalhe da configuração axial.	41
FIGURA 2.2 (a) câmara Sturman-Masters e (b) nebulizador com ranhura em V.....	43
FIGURA 2.3 Linhas de emissão de Mg II 280,270 nm e Mg I 285,213 nm em função do tempo. Condições de estabilização no tempo zero: 1,0 kW e 0,9 L min ⁻¹ ; condição de medida: 1,3 kW e 0,7 L min ⁻¹	46
FIGURA 2.4 Linhas de emissão de Mg II 280,270 nm e Mg I 285,213 nm em função do tempo. Condições de estabilização no tempo zero: 1,3 kW e 0,7 L min ⁻¹ ; condição de medida: 1,0 kW e 0,9 L min ⁻¹	47
FIGURA 2.5 (a) Gráfico de efeitos principais e (b) gráfico de Pareto obtidos utilizando-se nebulizador concêntrico + câmara ciclônica.....	50
FIGURA 2.6 Gráficos de efeitos principais obtidos utilizando-se câmara Sturman-Masters: (a) nebulizador com ranhura em V; (b) nebulizador concêntrico.....	51
FIGURA 2.7 Gráficos de efeitos principais para intensidades de emissão de Mg II. (a) nebulizador com ranhura em V + câmara Sturman-Masters; (b) nebulizador concêntrico + câmara ciclônica; (c) nebulizador concêntrico + câmara Sturman-Masters.....	52
FIGURA 2.8 Variações nas intensidades de emissão de (a) Ar e (b) Mg em função do tempo após alteração da vazão do gás de nebulização de 1,0 para 0,5 L min ⁻¹ (potência aplicada constante em 1,3 kW).	55
FIGURA 2.9 Razão Mg II / Mg I após realização de planejamento fatorial em estrela. (a) ácido nítrico 0,14 mol l ⁻¹ ; (b) CFA-C 10% v v ⁻¹ ; (c) leite desnatado + CFA-C 20% v v ⁻¹ ; (d) leite integral + CFA-C 20% v v ⁻¹	57
FIGURA 2.10 Razão intensidade de linha iônica / intensidade de linha atômica de Cd, Cr, Mg, Ni, Pb e Zn em meio de (■) ácido nítrico 0,14 mol L ⁻¹ , (■) CFA-C 10% v v ⁻¹ , (■) leite desnatado + CFA-C 20% v v ⁻¹ e (■) leite integral + CFA-C 20% v v ⁻¹ .	

Condições (a) robustas: 1,4 kW e 1,0 L min ⁻¹ ; (b) não-robustas: 0,9 kW e 0,5 L min ⁻¹	58
FIGURA 2.11 Razão intensidade de linha iônica / intensidade de linha atômica de Cd, Cr, Mg, Ni, Pb e Zn em meio de (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ , (■) água régia + Fe. Condições (a) robustas: 1,3 kW e 0,9 L min ⁻¹ ; (b) não-robustas: 1,0 kW e 0,5 L min ⁻¹	59
FIGURA 2.12 Curva de calibração para Mg utilizando-se condições robustas de operação do ICP OES.	61
FIGURA 4.1 Intensidades de emissão de linhas de argônio em função do tempo em solução de HNO ₃ 0,14 mol L ⁻¹ aspirada durante 400 s e em solução de etanol 11 % v v ⁻¹ (após 400 s).....	89
FIGURA 4.2 Variações relativas de (a) SBR, (b) BEC e (c) LOD em função do meio.	96
FIGURA 5.1 Intensidades de emissão do branco analítico nos comprimentos de onda respectivos às determinações de (a) Cr, (b) Cu, (c) Mn, (d) Mo, (e) Ni e (f) Si em meio de (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ , (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ + Fe, (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ + Fe + Cr + Ni.....	104
FIGURA 5.2 Intensidades de emissão de solução contendo (a) Cr, (b) Cu, (c) Mn, (d) Mo, (e) Ni e (f) Si em meio de (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ , (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ + Fe, (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ + Fe + Cr + Ni.....	105
FIGURA 5.3 Variações relativas de SBR nos meios contendo (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ , (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ + Fe, (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ + Fe + Cr + Ni.....	107
FIGURA 5.4 Variações relativas de BEC nos meios contendo (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ , (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ + Fe, (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ + Fe + Cr + Ni.....	108
FIGURA 5.5 Variações relativas de LOD nos meios contendo (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ , (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ + Fe, (■) água régia 1,2 % v v ⁻¹ + Fe + Cr + Ni.....	109

RESUMO

AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE COM CONFIGURAÇÃO AXIAL. A proposta desta tese foi avaliar criticamente a capacidade analítica de um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) com configuração axial. Foi questionada a visão geral de que sistemas axiais têm aplicações somente para amostras com menor complexidade e buscou-se verificar que o desempenho dessa configuração é similar aos sistemas radiais comumente utilizados. Figuras de mérito como estabilidade, robustez, limites de detecção, faixa linear de calibração, precisão e exatidão foram monitoradas em função das condições de operação do equipamento, do sistema de introdução de amostras e da complexidade da matriz da amostra. A razão Mg II / Mg I mostrou-se um parâmetro adequado para avaliação das condições de operação do ICP OES. Planejamento fatorial possibilitou a determinação das condições robustas para diferentes sistemas de introdução de amostras e evidenciou a ineficiência do nebulizador com ranhura em V quando operado em baixa vazão do gás de nebulização. Para esse nebulizador, em oposição ao descrito na literatura, as condições robustas de operação foram obtidas em elevada potência aplicada e elevada vazão do gás de nebulização. Em condição robusta, menores limites de detecção foram obtidos e as medidas de leite em pó desnatado diluído em mistura de amins terciárias e aço austenítico digerido em meio de água régia geraram resultados satisfatórios apesar da complexidade das matrizes. Para o trabalho com bebidas alcoólicas foi necessário utilizar concentração alcoólica semelhante às amostras nas soluções de referência para compensar efeitos de transporte devido à presença de compostos orgânicos. Entretanto, desvios maiores que 10% foram observados na recuperação de alguns elementos em amostras de vinho. O uso do método das adições de padrão ou a compatibilização de matriz pela adição de Fe nas soluções de referência não se mostraram necessários no trabalho com aço austenítico e a calibração foi feita com soluções preparadas em meio de água régia 1,2 % v v⁻¹. Portanto, não ocorreram severos efeitos de matriz na configuração axial, o que a torna competitiva com os sistemas radiais, tendo como vantagem adicional os menores limites de detecção. Entretanto, a aplicação de

condições robustas causou uma pequena diminuição na faixa linear de calibração, além de poder causar maior desgaste na fonte de rádio-freqüência e na tocha de quartzo do equipamento. Além disso, o programa disponível no equipamento para realização de análises semi-quantitativas também foi avaliado e mostrou-se adequado para procedimentos de *screening* de amostras biológicas decompostas em meio ácido em forno de microondas com cavidade, possibilitando a obtenção de resultados quantitativos para a maioria dos elementos avaliados.

ABSTRACT

EVALUATION OF OPERATING CONDITIONS OF AN INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETER WITH AXIALLY VIEWED CONFIGURATION. The goal of this thesis was the critical evaluation of the analytical capability of an inductively coupled plasma spectrometer (ICP OES) with axially viewed configuration. The general view that axially systems are mainly applied to samples with low matrix complexity was evaluated and the performance of this configuration was supposed to be similar to the one of radially viewed systems. Figures of merit such as stability, robustness, detection limits, linear dynamic range, precision and accuracy were monitored in function of equipment operating conditions, sample introduction system and the complexity of the sample matrix. Magnesium II / Mg I ratio showed to be an adequate parameter for evaluation of ICP OES operating conditions. Factorial design allowed the determination of robust conditions for different sample introduction systems and evidenced the inefficiency of the V-groove nebulizer when operated at low nebulization gas flow-rate. For this nebulizer, in contrast with the literature, robust conditions were attained at both high applied power and high nebulization gas flow-rate. Using robust conditions, lower detection limits were found and high accuracy was obtained for the analysis of complex samples of non-fat milk powder diluted in tertiary amines medium and austenitic steel decomposed with aqua regia. For alcoholic beverage analysis, it was necessary the use of similar alcoholic concentration for the reference solutions and samples in order to compensate transport effects due to the presence of organic compounds. However, deviations greater than 10 % were observed for some elements in wine analysis. The use of the standard additions method or matrix matching by Fe addition was not necessary for austenitic steel analysis and calibration was performed with reference solutions in aqua regia 1.2 % v v⁻¹ medium. Severe matrix effects in axially viewed ICP OES configuration did not occur and this configuration was competitive with radially viewed systems. An additional advantage of axially systems is the lower detection limits. However, the use of robust conditions caused a small decrease in linear dynamic range and can decrease the life-time of radio-frequency

source and quartz torch of the equipment. Finally, the instrument software for semi-quantitative analysis was evaluated and its performance was suitable for implementation of a screening procedure for biological samples microwave-assisted acid decomposed. This method allowed quantitative results for the majority of elements evaluated.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. CONSIDERAÇÕES SOBRE ICP OES COM CONFIGURAÇÃO	
AXIAL	1
1.1 Introdução.....	2
1.2 Revisão bibliográfica	3
1.2.1 As bases da espectrometria de emissão óptica	4
1.2.2 Processos de excitação e emissão de radiação no plasma.....	4
1.2.3 Figuras de mérito do ICP OES	7
1.2.4 ICP OES com configuração axial.....	11
1.3 Objetivo.....	36
CAPÍTULO 2. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS:	
CONDIÇÕES ROBUSTAS E SUAS IMPLICAÇÕES	
2.1 Introdução.....	38
2.2 Procedimento experimental.....	39
2.2.1 Materiais	39
2.2.2 Avaliação das condições robustas de operação: instrumentação	40
2.2.3 Avaliação da faixa linear de calibração: instrumentação	43
2.2.4 Reagentes, soluções e amostras.....	44
2.2.5 Estudos quimiométricos	44
2.3 Resultados e discussão	45
2.3.1 Avaliação do tempo de estabilização do ICP OES com configuração axial	45
2.3.2 Otimização das condições de operação em função do sistema de introdução	
de amostras	47
2.3.3 Estudo de razão intensidade de linha iônica / intensidade de linha atômica	57
2.3.4 Avaliação da faixa linear de calibração.....	61
2.4 Conclusões	66
CAPÍTULO 3. USO DO PROGRAMA “RAPID QUANT FOR AXIAL” PARA	
ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE AMOSTRAS BIOLÓGICAS.....	
3.1 Introdução.....	68
3.2 Procedimento experimental.....	69
3.2.1 Instrumentação e programa de controle	69
3.2.2 Soluções.....	71
3.2.3 Preparo da amostra	71
3.3 Resultados e discussão	72
3.3.1 Análise de material de referência certificado	72
3.3.2 Simulação da planilha “Rapid Quant for Axial”	75
3.4 Conclusões	77

CAPÍTULO 4. ANÁLISE DE BEBIDAS ALCOÓLICAS.....	79
4.1 Introdução.....	80
4.2 Procedimento experimental.....	83
4.2.1 Instrumentação	83
4.2.2 Soluções.....	84
4.2.3 Procedimento.....	84
4.2.4 Limites de detecção	85
4.3 Resultados e discussão	85
4.4 Conclusões	97
CAPÍTULO 5. ANÁLISE DE AÇO INOXIDÁVEL.....	99
5.1 Introdução.....	100
5.2 Procedimento experimental.....	101
5.2.1 Decomposição do aço.....	101
5.2.2 Preparo das soluções de calibração	101
5.2.3 Instrumentação	102
5.3 Resultados e discussão	103
5.4 Conclusões	113
CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	115
Considerações finais.....	116
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
Referências bibliográficas.....	120

CAPÍTULO

1

CONSIDERAÇÕES SOBRE ICP OES
COM CONFIGURAÇÃO AXIAL

1.1 INTRODUÇÃO

Há milênios o homem observa a natureza e especula a origem dos fenômenos que o cerca. A necessidade de adaptação ao meio fez com que descobrisse o fogo e, com o passar do tempo, sua utilidade para o preparo de alimentos, cerâmica, metalurgia etc. Os conhecimentos adquiridos pela observação foram transmitidos de geração a geração, até que no século XVII o homem organiza racionalmente e sistematiza o estudo da Química como Ciência e no século XVIII estabelece a Química Moderna, quando relaciona teoria e prática. Na década de 1860, o químico Robert Bunsen (1811-1899) e o físico Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) observaram que certas substâncias emitiam cores características quando aquecidas em uma chama. A partir de suas observações, sistematizaram as bases da espectroscopia na análise química.¹ Nas décadas seguintes, várias técnicas foram desenvolvidas para detecção da radiação emitida ou absorvida por átomos ou moléculas em diversas fontes de aquecimento, sendo que na primeira metade do século XX já era possível realizar a determinação quantitativa de vários elementos.

Na década de 1960 a espectrometria de absorção atômica era dominante, particularmente utilizando chama e forno de grafite como fontes de atomização. Na década seguinte, a capacidade multielementar e simultânea atraiu a atenção para a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES).² Os primeiros equipamentos de ICP OES foram introduzidos comercialmente em 1974 e tornaram-se amplamente usados em análises de rotina.^{3,4} Estão disponíveis em duas configurações: axial e radial. A configuração axial caracteriza-se por apresentar a tocha de quartzo na posição horizontal em relação ao sistema óptico, enquanto que sistemas radiais possuem a tocha na posição vertical. A configuração radial foi até recentemente considerada a configuração convencional para operação do ICP OES, apesar da idéia de posicionamento da tocha na posição horizontal ter surgido em meados de 70 e proporcionar melhores limites de detecção.⁵ Sistemas axiais tinham seu desempenho reduzido devido a um aumento do número de interferências em comparação aos radiais. No entanto, com o desenvolvimento nas últimas décadas de detectores de estado sólido, um avanço significativo na resolução espectral e na faixa de resposta linear dos sistemas axiais pode ser alcançado, além da possibilidade de

leitura simultânea de uma ampla região do espectro eletromagnético.⁶ Para complementar, interfaces adequadas para remoção da região mais fria situada na ponta do plasma foram desenvolvidas, usando fluxo de gás em contra-corrente (*end-on gas*) ou perpendicular (*shear gas*) em relação ao gás de formação e manutenção do plasma. Tais interfaces possibilitaram uma diminuição significativa de interferências no sistema axial,⁶ minimizando processos de auto-absorção, protegendo a interface contra danos térmicos, prevenindo a deposição de sais nas lentes ópticas e entradas de espelhos e tornando a configuração comercialmente competitiva no início da década de 90.

Apesar do desenvolvimento instrumental e de vários autores mostrarem desempenhos semelhantes para os sistemas axial e radial,⁷⁻¹³ a configuração axial continua sendo geralmente considerada inadequada para análise de amostras biológicas, ambientais e geológicas com matrizes complexas. Efeitos de matriz ainda são relacionados a sistemas axiais e considerados maiores do que os observados em sistemas radiais.¹⁴ Dessa forma, trabalhos que avaliem o desempenho de equipamentos de ICP OES com configuração axial em função das condições de operação e dos efeitos de matriz são de grande importância para que se compreenda melhor o funcionamento de tais sistemas e para que sua aplicação analítica seja expandida para diferentes tipos de amostras.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão geral da literatura enfocando os principais tópicos sobre ICP OES. Alguns aspectos históricos e teóricos a respeito da técnica são comentados. Ênfase é dada para o desempenho de equipamentos com configuração axial, bem como para a comparação com sistemas radiais já consolidados. Tendo em vista o elevado número de publicações envolvendo ICP OES, a revisão não tem o objetivo de ser completa, mas busca situar os trabalhos que envolvem a configuração axial no atual contexto de pesquisa em química analítica.

1.2.1 As bases da espectrometria de emissão óptica

Em 1704, Newton, investigando a dispersão da luz solar em um prisma, descobriu que a luz branca era uma mistura de radiações com diferentes difrações. Em 1817, Joseph Fraunhofer conseguiu registrar uma série de linhas escuras na região visível do espectro solar e pode ser considerado como pioneiro da análise espectral.^{15,16} Experimentos sobre o espectro dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos obtidos a partir de chamas ou descargas elétricas realizadas por Robert W. Bunsen e Gustav R. Kirchhoff foram fundamentais para explicar os processos de absorção e emissão atômica. A partir dessas descobertas e associado ao desenvolvimento de detectores fotográficos, grades de difração e lentes ópticas, a espectrometria foi sendo aperfeiçoada para determinação quantitativa, datando de 1913 a primeira aplicação industrial de uma análise espectral.¹⁵ Particularmente a espectrometria de absorção atômica teve seu desenvolvimento e ápice em meados do século XX.

As primeiras investigações sobre as propriedades de descargas capacitivas em gases foram descritas por Babat. Posteriormente, Reed propôs uma tocha de quartzo que possibilitava a formação do plasma. Essa tocha viabilizou os estudos de Stanley Greenfield, em 1964, e Velmer A. Fassel, em 1965, para aplicações analíticas do plasma. Em 1966, Fassel descreveu o uso de uma fonte de plasma como atomizador em absorção atômica e não demorou em constatar a capacidade multielementar do plasma como fonte de emissão atômica. O primeiro equipamento comercial de ICP OES surgiu em 1974. Daí em diante muitas pesquisas foram realizadas para aprimorar a instrumentação, desenvolver novas tochas, nebulizadores, câmaras de nebulização, além de demonstrar o potencial analítico da técnica.

1.2.2 Processos de excitação e emissão de radiação no plasma

O plasma é um gás parcialmente ionizado onde co-existem elétrons livres e íons positivos em movimento. O plasma pode ser formado quando gás argônio passa por uma tocha de quartzo e a descarga elétrica de uma bobina de Tesla inicia a ionização do gás. Os elétrons livres são acelerados por um campo eletromagnético alternado de rádio-freqüência, colidem com átomos e transferem sua energia para o

gás. Comercialmente estão disponíveis equipamentos com potências de rádio-freqüência de 27 e 40 MHz.

Plasmas de argônio apresentam densidades eletrônicas entre 2 a $6.10^{15} \text{ e}^- \text{ cm}^{-3}$. Os elétrons absorvem energia suficiente para manter a temperatura entre 6000 e 10000 K no plasma.^{3,17} A tocha de quartzo é protegida do superaquecimento por um fluxo de argônio entre as paredes externa e interna. Devido à elevada temperatura uma quantidade significativa de átomos e íons excitados é formada, fazendo do plasma uma ótima fonte de emissão atômica. Além disso, no centro do plasma ocorre a formação de um canal no qual a amostra pode ser injetada e confinada.

A solução introduzida em um ICP OES é transformada em um aerossol no nebulizador e uma pequena fração do aerossol (geralmente menor do que 5%) é selecionada pela câmara de nebulização e transportada para o plasma. Ao atingir a tocha, ocorre dessolvatação e, no plasma, a energia recebida possibilita a dissociação das moléculas. Ocorrem, então, processos de atomização e excitação dos átomos, gerando os espectros atômicos. Pode também ocorrer ionização e excitação da espécie iônica, gerando os espectros iônicos. Alguns elementos podem formar íons com carga dupla.¹⁶ A elevada temperatura não favorece processos de associação para formação de óxidos, hidróxidos ou hidretos. No entanto, em regiões mais frias, como a ponta do plasma, tais espécies podem ser formadas e interferir na análise. Um esquema dos processos que ocorrem no plasma é apresentado na Figura 1.1.

Alguns fótons emitidos podem ser reabsorvidos por outros átomos do mesmo elemento no estado fundamental, principalmente quando a concentração do analito é elevada. Esse processo é chamado de auto-absorção e provoca redução da intensidade da radiação detectada.

Além do espectro de linhas, ocorre a emissão de um espectro contínuo, também conhecido como espectro de fundo (*background*). A intensidade do fundo é proporcional ao quadrado da densidade eletrônica e ocorre predominantemente devido a processos de recombinação íon-elétron, podendo ser encontrado desde o ultravioleta no vácuo (VUV) até o infravermelho próximo (NIR). Variações na potência aplicada e na vazão do gás de nebulização alteram o espectro de fundo.³ A introdução de

hidrogênio no plasma devido à aspiração de água ou outro solvente causa variação na densidade eletrônica e também altera o espectro de fundo.

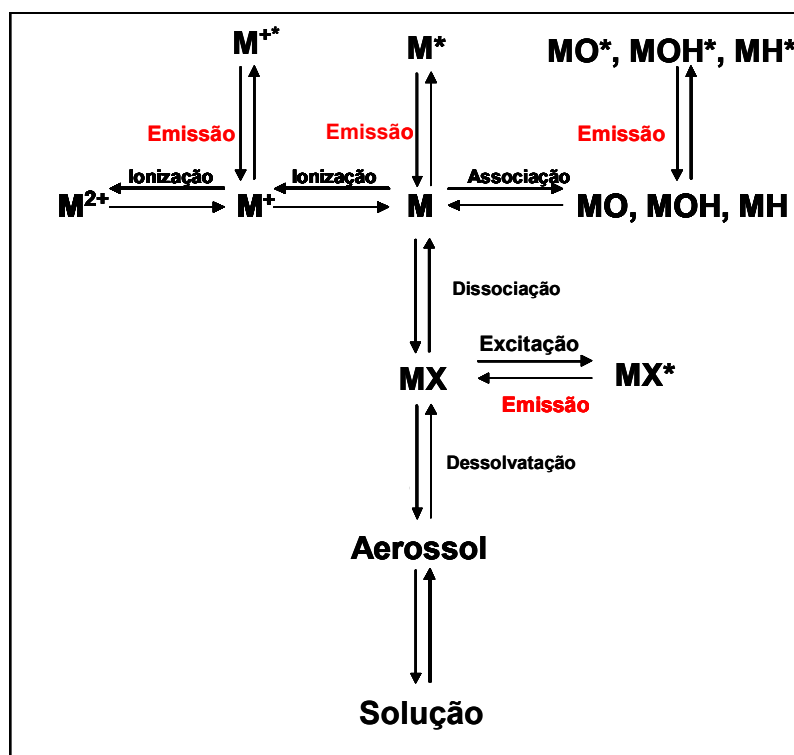


FIGURA 1.1 Esquema dos processos que ocorrem no plasma. Adaptado de Giné-Rosias.¹⁶

Após a dissociação de moléculas de H_2O e N_2 no plasma são formadas espécies como OH , N_2^+ , NH e NO . Essas espécies são excitadas e produzem emissão molecular derivada de transições eletrônicas, rotacionais e vibracionais. As emissões de OH podem ser observadas nas regiões de 194 a 281 nm e de 306 a 324 nm, fazendo com que seja necessário alta resolução para detecção de linhas de analitos nessas regiões. Interferências espectrais podem ainda ocorrer devido à presença de elementos em elevada concentração na matriz.

O espectro de um elemento apresenta uma série de linhas que podem ser usadas para quantificação. A seleção da linha mais adequada deve considerar a sensibilidade da linha, a possibilidade de interferências espectrais, além da faixa linear de calibração.³

1.2.3 Figuras de mérito do ICP OES

Algumas figuras de mérito podem ser usadas para caracterizar um método analítico em ICP OES, entre elas, o número de elementos, a seletividade, a repetibilidade, a estabilidade, a exatidão, a robustez e os limites de detecção.⁴

O número de elementos está estritamente relacionado à faixa de comprimentos de onda possível de ser resolvida pelo sistema óptico, enquanto que a seletividade relaciona-se à resolução do sistema dispersivo e pode ser estimada a partir do perfil da linha de Ba (II) em 230 nm.

A repetibilidade é expressa como o desvio padrão relativo (RSD) da flutuação do sinal de emissão da linha de Mg (I) em 285 nm de uma série de replicatas (no mínimo 15) em torno de um valor médio. A estabilidade pode ser também expressa como o RSD da flutuação do sinal, no entanto, considerando um período de várias horas. Além disso, há também a estabilidade no início da operação do equipamento, conhecida como *warm up time*, e definida como o tempo necessário a partir da ignição do plasma para garantir que o sistema está pronto para análises quantitativas, ou seja, que os sinais obtidos são estáveis (RSD < 1 % para as linhas de Ar I 404 nm, Ba II 455 nm ou Zn II 206 nm).

A exatidão é a aproximação entre o valor medido experimentalmente e o valor correto, podendo ser estimada a partir do uso de materiais de referência certificados.⁴

Já a robustez é a capacidade do sistema em suportar mudanças na natureza ou concentração dos componentes da matriz sem, no entanto, modificar significativamente os sinais analíticos.¹⁴ Em condições robustas de operação os parâmetros do plasma como temperatura e densidade eletrônica não são modificados. A avaliação ou diagnóstico do plasma requer o mapeamento temporal e espacial de alguns parâmetros como intensidades de emissão e densidades de átomos e íons do analito e espécies intrínsecas do plasma, além da determinação das temperaturas eletrônica e do gás (Ar) do plasma.¹⁸ Coletivamente, parâmetros como densidade eletrônica (n_e), temperatura eletrônica (T_e) e temperatura do gás (T_g) controlam direta ou indiretamente fenômenos de transporte, atomização da amostra, excitação e ionização dos átomos formados. Por exemplo, mudanças na viscosidade da amostra

alteram T_g , enquanto que a excitação ou a ionização devido ao impacto de elétrons ou à recombinação dependem de ambos n_e e T_e .¹⁹ Conseqüentemente, o conhecimento da densidade eletrônica é importante para avaliar possíveis mecanismos que ocorrem no plasma.

Plasmas analíticos geralmente estão próximos ao equilíbrio termodinâmico local (LTE) – modelo no qual as temperaturas de excitação, ionização e dissociação de todas as espécies são iguais.³ Entretanto, a temperatura dos elétrons (responsável pela excitação e ionização atômicas) é consideravelmente maior do que a temperatura das partículas pesadas (responsável pela cinética de atomização das moléculas). Essa diferença pode ser considerada um dos fatores responsáveis por interferências no plasma.¹⁸

Existem técnicas sofisticadas de diagnóstico de condições do plasma.¹⁸⁻²¹ São baseadas em espalhamento de Thomson (incidência de um feixe de laser no plasma e conseqüente espalhamento da radiação eletromagnética que atinge elétrons livres) para determinação da densidade eletrônica e espalhamento de Rayleigh (interação de um feixe de laser com partículas pesadas) para determinação da densidade de átomos de argônio e, conseqüentemente, da temperatura das partículas pesadas. Finalmente, programas computacionais adequados possibilitam a aquisição de imagens do plasma que, manipuladas matematicamente e comparadas a modelos bi-dimensionais, fornecem informações sobre os mecanismos de atomização, excitação e interação das espécies do plasma.

Em um trabalho de revisão,²¹ Warner & Hieftje citaram os aspectos históricos da técnica de espalhamento de Thomson, evidenciando equações e modelos que explicam a interação laser-plasma. O trabalho revela a habilidade da técnica em fornecer informações a respeito da caracterização dos elétrons em plasmas. Além disso, o espalhamento de Thomson pode ser usado para validar modelos e simulações de processos que ocorrem no plasma e, em combinação com a medida da intensidade absoluta de linhas espectrais, pode servir para a determinação exata de probabilidades de transição. Finalmente, a técnica tem se tornado uma ferramenta importante para esclarecer mecanismos de excitação, ionização e interferências matriciais em plasmas analíticos.

No entanto, a maioria dos usuários não tem condições de modificar sistemas comerciais para realizar esses experimentos. Além disso, a instrumentação requerida é cara, os experimentos demandam tempo e conhecimentos sobre modelos teóricos de plasmas e equações matemáticas. Dessa forma, procedimentos mais simples de diagnóstico foram propostos, como o uso da razão intensidade de linha iônica / intensidade de linha atômica, sugerido inicialmente para caracterização de plasmas analíticos por Mermet.²²

As linhas iônicas são geralmente mais sensíveis a efeitos matriciais do que as linhas atômicas, de forma que o cálculo da razão intensidade de linha iônica / intensidade de linha atômica é um parâmetro amplamente usado para avaliação do comportamento do plasma quando diferentes amostras ou condições de operação são utilizadas. De maneira indireta, mudanças na densidade e temperatura eletrônicas podem ser percebidas através do monitoramento dessa razão. Obviamente, esse procedimento não possibilita a obtenção de dados precisos a respeito das espécies do plasma tal como fornecido pelo espalhamento de Thomson.

A razão Mg II (280 nm) / Mg I (285 nm) é a mais utilizada, principalmente porque os dois comprimentos de onda são relativamente próximos, as intensidades de emissão das linhas iônica e atômica são da mesma magnitude e os valores de probabilidade de transição são conhecidos com exatidão aceitável para o cálculo da razão teórica.¹⁴ Além disso, essa razão também reflete processos ineficientes de atomização, excitação e ionização. Para um sistema em LTE, a razão está relacionada à densidade eletrônica pela equação de Saha, que pode ser adaptada com o uso de Mg para:²²

$$I_i / I_a = (1,58 \times 10^{21} / \eta_e) T^{3/2} \exp(-8872 / T)$$

onde: I_i / I_a é a razão de intensidade de linha iônica / intensidade de linha atômica; η_e é a densidade eletrônica e T é a temperatura.

Assumindo LTE, o valor teórico da razão situa-se entre 10 e 13, considerando a densidade eletrônica comumente observada em um ICP OES. O cálculo experimental indica plasma robusto com razão maior do que 10 em condições de potência aplicada maior que 1,4 kW, vazão do gás de nebulização menor que

0,6 L min⁻¹ e no mínimo 2,0 mm de diâmetro interno do tubo central da tocha de quartzo.²²

Em alguns casos, pode ser necessário utilizar um fator de correção para compensar a diferença na resposta entre os dois comprimentos de onda do Mg usados. Para estabelecer o fator de correção pode-se assumir que o sinal de fundo é constante na faixa 280-285 nm, medir as intensidades em 280,2 e 285,2 nm para uma solução do branco analítico e calcular a razão entre as intensidades obtidas. A razão Mg II / Mg I obtida experimentalmente deve ser multiplicada por esse fator. Na literatura,¹⁴ assume-se que sistemas ICP OES Varian Vista apresentam fator de correção igual a 1,8.

Quando a configuração axial do ICP OES é utilizada, menores valores da razão Mg II / Mg I são obtidos porque as regiões do plasma de emissão iônica e atômica são ambas visualizadas pelo sistema de detecção.¹⁴ Um ICP OES axial é considerado robusto quando apresenta razão Mg II / Mg I maior do que 8.

No entanto, o uso de condições não robustas de operação, *i.e.*, menores valores da razão Mg II / Mg I, não impede necessariamente que o plasma seja usado para fins analíticos. Nessas condições, é necessário que o analista esteja atento para a compatibilização da matriz com as soluções de referência utilizadas na calibração para evitar a ocorrência de efeitos de matriz.⁴ Além disso, para atingir condições robustas ocorre maior desgaste da fonte de rádio-freqüência e da tocha de quartzo.

Entre as figuras de mérito citadas, encontram-se ainda os limites de detecção (LOD). A linha 231 nm do Ni II é geralmente utilizada para determinação do LOD, pois apresenta soma das energias de ionização e excitação igual a 14,01 eV e representa o comportamento da maioria das linhas iônicas.⁴ Menores valores de LOD podem ser obtidos otimizando-se a potência aplicada, a vazão do gás de nebulização, alterando componentes como nebulizadores e câmaras de nebulização, ou utilizando a configuração axial.

Para o cálculo de LOD em ICP OES, é conveniente utilizar o conceito de concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC), definido como sendo a concentração do analito que produz sinal equivalente à intensidade de emissão do fundo na linha medida. A incorporação do valor de BEC no cálculo do LOD é capaz de mostrar mais claramente, principalmente para meios complexos, qualquer mudança nas condições operacionais em comparação ao limite de detecção calculado como

sendo três vezes o desvio padrão da intensidade do sinal de fundo dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração.³ O cálculo incorporando o BEC pode ser feito a partir das seguintes equações:²³

$$BEC = \frac{C_{sr}}{SBR} \quad , \quad SBR = \frac{I_{sr} - I_{branco}}{I_{branco}} \quad , \quad LOD = \frac{3 \times BEC \times RSD}{100}$$

onde: C_{sr} é a concentração da solução de referência multielementar; SBR é a razão sinal analítico / sinal de fundo; I_{sr} e I_{branco} são as intensidades de emissão da solução de referência e do branco analítico, respectivamente, e RSD é o desvio padrão relativo para 10 medidas da solução do branco analítico.

Todos os valores de LOD apresentados ao longo desse trabalho foram calculados considerando os valores de BEC respectivos a cada linha de emissão utilizada.

1.2.4 ICP OES com configuração axial

A primeira descrição detalhada das figuras de mérito de um ICP OES com configuração axial e detector de estado sólido foi publicada em 1995 por Ivaldi & Tyson⁷ e os resultados obtidos foram comparados com um sistema radial com componentes ópticos semelhantes entre os dois equipamentos. A única diferença entre os equipamentos avaliados consistia em uma pequena modificação no foco do espelho do sistema axial para evitar a entrada de excesso de radiação no sistema óptico. Além disso, para remoção da zona fria do plasma axial e proteção da interface óptica, foi utilizado um fluxo de ar perpendicular ao fluxo de formação do plasma (*shear gas*). Os autores observaram uma melhora de aproximadamente cinco vezes no limite de detecção para o sistema axial, como descrito previamente por Abdallah e colaboradores.⁵ A diminuição dos valores dos limites de detecção foi atribuída ao melhor RSD e também aos maiores valores de SBR obtidos na configuração axial. A precisão dos sinais analíticos e a faixa linear de calibração para Cd 228 nm foram similares para os dois equipamentos. Efeitos de auto-absorção foram observados em concentrações elevadas de Cd no sistema axial, levando a uma diminuição do ponto

máximo de calibração em uma ordem de magnitude, porém o efeito na faixa linear de calibração foi compensado pela diminuição do limite de detecção. No entanto, efeitos de matriz causados pela adição de solução contendo NaCl 10% m v⁻¹ foram mais severos no sistema axial, sendo observadas supressões para linhas iônicas de maiores energia, principalmente em condição não-robusta de operação do ICP OES. Além disso, a emissão molecular de OH mostrou-se três vezes mais intensa no sistema axial.

Vários trabalhos continuaram sendo publicados na literatura, comparando equipamentos com arranjos axial e radial quanto aos efeitos de matriz devidos à introdução de elementos facilmente ionizáveis,⁸⁻¹¹ ácidos usados no preparo da amostra,¹² além da proposta de uso de padrão interno para correção das interferências.¹³

Uma extensa revisão abordando o desempenho analítico da configuração axial foi publicada em 2000 por Brenner & Zander.⁶ Nesse trabalho, os autores descreveram a instrumentação, as condições operacionais, as figuras de mérito, as interferências e aplicações dos sistemas axiais, dando ênfase na diminuição de 2 a 20 vezes nos limites de detecção, chegando até 30 vezes menores quando nebulizadores ultrassônicos ou aerossóis térmicos foram utilizados. Detalhes são fornecidos sobre as tochas utilizadas no sistema axial, geralmente mais longas para confinar o plasma e com diâmetro interno do tubo central maior para aumentar a robustez. As vantagens do uso de interfaces (*end-on gas* e *shear gas*) para remoção da zona fria do plasma foram evidenciadas considerando o uso de N₂ ou Ar para possibilitar a determinação na região VUV do espectro eletromagnético.

Considerando que zona analítica normal (NAZ) é definida como a região do plasma onde as emissões são coletadas para medidas espectrométricas, tal região pode ser observada lateralmente no sistema radial, sendo a altura de observação o parâmetro que estabelece a NAZ. A distribuição espacial heterogênea das espécies que emitem radiação no plasma radial dependendo da matriz da amostra é um dos fatores que afetam os resultados. Já na configuração axial, a NAZ pode ser observada ao longo do plasma, tornando-se consideravelmente maior. A distribuição espacial heterogênea apresenta então menor influência na configuração axial. Considerando que a região superior que circula o plasma apresenta temperatura e densidade eletrônica menores em comparação ao centro do plasma, a remoção da zona fria na

ponta do plasma torna-se fundamental para evitar absorção de radiação na NAZ de um plasma axial.⁶ Com o uso de interfaces adequadas, as interferências passam a apresentar a mesma magnitude nas duas configurações desde que condições robustas de operação sejam utilizadas, *i.e.*, elevada potência de rádio-freqüência, baixa vazão do gás de nebulização e maior diâmetro do tubo central da tocha. Valores da razão Mg II / Mg I são geralmente menores na configuração axial e variam entre os equipamentos comercialmente disponíveis.

Brenner & Zander⁶ organizaram ainda na revisão uma compilação de trabalhos envolvendo o uso de equipamentos axiais para análise de amostras com matrizes complexas, tais como: geológicas (empregando peróxido de sódio ou metaborato de lítio no preparo da amostra), agrícolas (fertilizantes, resíduos, lodos, rochas etc.), biológicas e clínicas (polpa e suco de fruta, vinho e sangue), alimentos (leite diluído em meio de Triton X-100), cosméticos, polímeros, particulados, aços, materiais nucleares etc. Além disso, análise direta de sólidos e de suspensões também foi descrita com uso da configuração axial. Em todos os casos, recuperações quantitativas foram observadas e a diminuição dos limites de detecção possibilitou a determinação de elementos que os equipamentos radiais não tinham sensibilidade suficiente para detectar.

Após a citada revisão, muitos outros trabalhos empregando a configuração axial foram publicados. Uma pesquisa realizada em abril de 2006, utilizando o portal *ISI Web of Knowledge*²⁴ na rede mundial de computadores, possibilitou a seleção de 85 artigos que envolvem o uso de ICP OES com configuração axial e que foram publicados entre os anos de 1999 e 2006. O objetivo da pesquisa foi avaliar, a partir da revisão publicada por Brenner & Zander, o perfil dos trabalhos em sistemas axiais. É importante ressaltar que se trata de uma seleção dos principais trabalhos e não uma busca totalmente completa. Foi possível notar que a maioria dos artigos selecionados foi publicada em periódicos como *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *Spectrochimica Acta Part B* e *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (antigo *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*), os três altamente conceituados na área de espectroanalítica. O perfil de distribuição dos artigos selecionados por periódico pode ser visualizado na Figura 1.2.

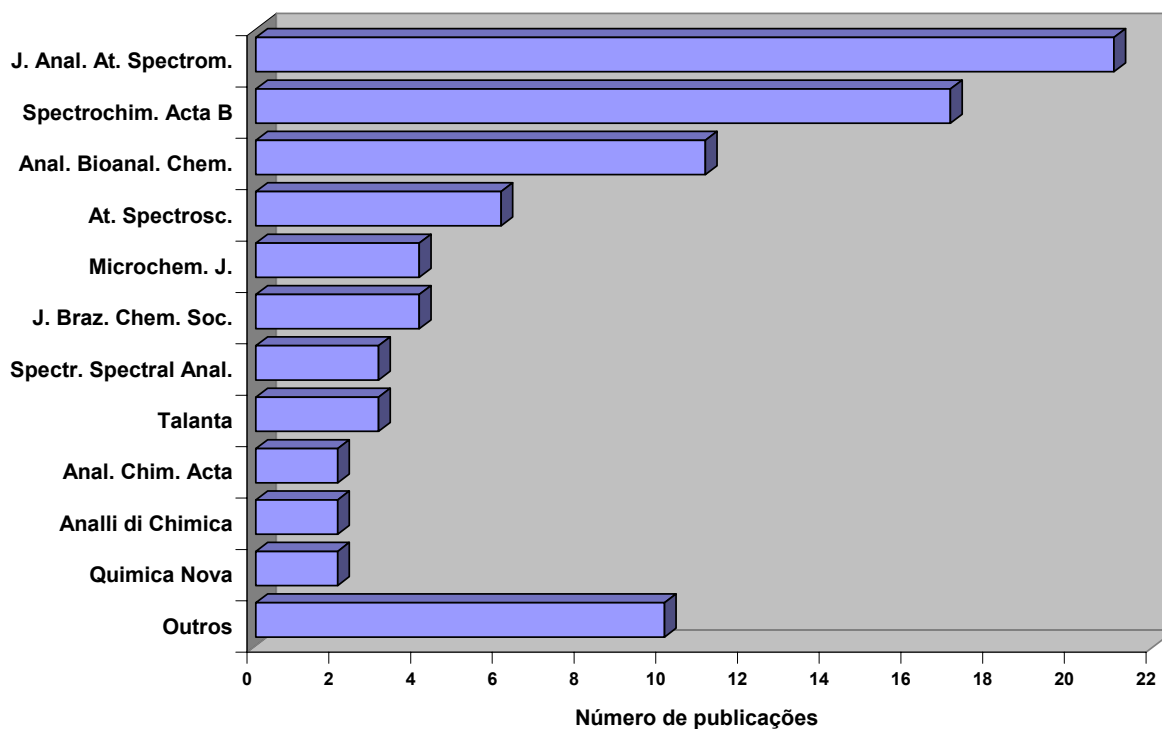


FIGURA 1.2 Distribuição dos trabalhos empregando configuração axial por periódico (1999-2006). Periódicos: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Spectrochimica Acta Part B, Analytical and Bioanalytical Chemistry (incluindo também Fresenius Journal of Analytical Chemistry), Atomic Spectroscopy, Microchemical Journal, Journal of the Brazilian Chemical Society, Spectroscopy and Spectral Analysis (publicado em língua chinesa), Talanta, Analytica Chimica Acta, Analli di Chimica e Química Nova. O tópico “outros” inclui periódicos nos quais um único artigo sobre o tema de pesquisa foi selecionado.

A quantidade de artigos selecionados pode ser considerada ainda pequena em comparação ao número de trabalhos que fazem uso da configuração radial. Os resultados obtidos na pesquisa são similares aos apresentados em um trabalho publicado por Mermet,²⁵ no qual é questionado o futuro da pesquisa em ICP OES. Segundo o autor, o número de trabalhos em ICP OES não variou consideravelmente nos últimos 20 anos, embora o número de trabalhos envolvendo o uso de espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) tenha aumentado drasticamente. Além disso, das 2300 publicações sobre ICP OES avaliadas no trabalho publicado, menos de 60 tratavam da configuração axial, número pequeno para uma configuração que já é padrão para a maioria dos equipamentos

comercializados. Aproximadamente 1000 trabalhos foram publicados nos periódicos *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* e *Spectrochimica Acta Part B*.²⁵

Foi possível observar a partir da seleção de trabalhos que a tendência de pesquisa em ICP OES com configuração axial encontra-se na análise de rotina ou de amostras complexas e na avaliação dos efeitos de matriz, sendo que a maioria dos trabalhos envolvendo amostras complexas acaba, em algum momento, avaliando ou citando o comportamento da configuração axial na análise de matrizes com possíveis interferentes. A variação do sinal analítico devido a efeitos de matriz foi um dos maiores problemas apontados na revisão de Brenner & Zander.⁶ Um grande número de trabalhos avaliando efeitos de matriz foi também citado por Mermet,²⁵ sendo que a avaliação dos efeitos não-espectrais foi bem reduzida porque poucos laboratórios dispõem de instrumentos adaptados para experimentos de diagnóstico.

Vários trabalhos selecionados incluem a análise de suspensões, apresentando elevada exatidão apesar da complexidade da amostra. Tais trabalhos poderiam também ser classificados como avaliação de efeitos de matriz. Pode-se dizer que a aplicabilidade da configuração axial tem crescido juntamente com o aumento da venda de equipamentos.

A comparação dos sistemas axial e radial, apesar de ser bastante freqüente na época da revisão de Brenner & Zander,⁶ não foi investigada na maioria dos trabalhos selecionados. Dentre os trabalhos pesquisados, alguns utilizam equipamentos com dupla visão (*dual view*) para comparação das configurações axial e radial.

A seguir é apresentada uma visão geral a respeito dos trabalhos publicados no período investigado. Algumas publicações foram selecionadas e discutidas.

Efeitos de matriz

Efeitos de matriz são mudanças que ocorrem no comportamento do analito devido à presença de espécies majoritárias na amostra. Ácidos e elementos facilmente ionizáveis são freqüentemente os responsáveis pelos efeitos de matriz em ICP OES.

Geralmente as amostras são introduzidas em ICP OES como soluções representativas. A rota analítica envolve, na maioria das vezes, uso de ácido ou mistura de ácidos concentrados para decomposição da amostra ou estabilização do analito em solução. A magnitude do efeito dos ácidos depende de muitas variáveis, mas esse efeito pode ocorrer basicamente de duas maneiras.²⁶ A primeira consiste em efeitos físicos: mudanças na viscosidade e tensão superficial causam variações na vazão de aspiração e nebulização da solução, enquanto que mudanças na densidade e volatilidade alteram a massa de solução transportada para o plasma. Além disso, dependendo das características do nebulizador, podem ocorrer alterações no tamanho e distribuição dos aerossóis primário e secundário e na concentração do analito em função do tamanho de gota formado. Os ácidos que mais provocam efeitos físicos correspondem a sulfúrico e fosfórico, que deterioram a nebulização pela formação de aerossol primário grosseiro e ácidos orgânicos como o acético que diminuem o tamanho médio do aerossol primário. Ácidos como nítrico e clorídrico não modificam de maneira significativa os processos físicos de formação do aerossol.²⁶

Interferências causadas por ácidos também podem ocorrer no plasma devido à deterioração das condições de excitação do analito causadas por alterações na densidade eletrônica e na temperatura quando ácidos atingem o plasma. No entanto, na maioria das vezes esses efeitos podem ser evitados com a operação do plasma em condições robustas, inclusive em sistemas axiais.²⁶

Uma das maneiras de corrigir efeitos de matriz causados por ácidos é o uso de padrão interno que pode ser selecionado após análise por componentes principais (PCA) para correção de interferências do ácido ou da mistura ácida²⁷ e também de elevadas concentrações de Al, Ca, Fe, K e Na²⁸ em ICP OES axial. A vantagem do procedimento quimiométrico consistiu na seleção do padrão interno mais adequado para cada linha espectral. Outras sugestões para correção dos efeitos de ácidos incluem a compatibilização da matriz, a implementação do método das adições de padrão, a introdução da amostra por vaporização eletrotérmica ou a modificação do sistema de introdução de amostras. Nesse último caso, pode-se eliminar a câmara de nebulização, optando-se pelo uso de nebulizadores de injeção direta (DIN), ou acoplar sistemas de dessolvatação, que possibilitam a evaporação de uma fração considerável do solvente.²⁶

Elementos facilmente ionizáveis também podem causar efeitos de matriz em ICP OES e geralmente encontram-se em elevadas concentrações em vários tipos de amostras. Na realidade, elementos com potenciais de ionização elevados também podem causar efeitos de matriz, no entanto, devem estar em concentrações maiores que $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ para gerarem efeitos significativos.²⁹ Elevadas quantidades de interferentes podem modificar praticamente todas as etapas de uma determinação por ICP OES, desde à introdução no sistema até a emissão da radiação no plasma. Modificações nas propriedades físicas da solução podem causar alterações nas características do aerossol primário e afetar o transporte até o plasma. A presença dos interferentes no plasma pode afetar o sinal analítico porque tais interferentes modificam as características térmicas e a eficiência de excitação do analito.

Na revisão publicada por Todoli e colaboradores²⁹ são citados vários trabalhos que identificaram efeitos de matriz devido a elementos facilmente ionizáveis em sistemas axiais e compararam a sistemas radiais. No entanto, as condições de operação e o sistema de introdução de amostras empregados devem ser considerados porque podem interferir na magnitude dos efeitos observados. Entre as formas de correção de efeitos de matriz sugeridos pelos autores encontram-se: seleção de um sistema de introdução de amostras adequado, uso de condições robustas de operação, seleção adequada da região de observação nos sistemas radiais, além do uso de métodos especiais para aquisição de dados e calibração, tais como padrão interno ou adições de padrão.

Interferências devido à presença de Ca são maiores do que devido a K ou Na em sistemas axiais.³⁰ No caso do Na, a atenuação da intensidade de linhas com energia espectral intermediária pode ser atribuída a interferências na formação do aerossol e no sistema de transporte até o plasma, tanto que a razão Mg II / Mg I permanece constante na presença de Na. Já a supressão das intensidades de linhas espectrais de elevada energia causada por Ca pode ser atribuída à diminuição na temperatura de excitação e da robustez do plasma. Existe uma correlação entre o efeito de matriz e o segundo potencial de ionização do interferente. Elementos com segundo potencial de ionização menor que 15 eV (o primeiro potencial de ionização do Ar corresponde a 15,75 eV) produzem efeitos de matriz mais severos em plasmas radiais.³¹ Segundo Iglésias e colaboradores,³² a magnitude dos efeitos de matriz em

sistemas axiais não depende somente das condições de operação, mas as linhas ressonantes sofrem mais efeitos de auto-absorção do que as não-ressonantes, mesmo quando condições robustas de operação são utilizadas.³³ Tais resultados revelam a complexidade dos efeitos. No entanto, a exatidão pode ser melhorada quando Sb, Sc, Y ou Be são usados como padrão interno no sistema axial.³⁰

Stepan e colaboradores³⁴ avaliaram a padronização interna como método de correção dos efeitos de matriz causados pela presença de Na, Ca e HNO₃ nas linhas de emissão de 18 elementos em um ICP OES axial. Os efeitos de matriz foram minimizados pelo uso de condição robusta de operação. A padronização interna foi eficiente quando alguns fatores foram combinados, entre eles, o uso de condições robustas de operação, a seleção de linhas iônicas e a padronização interna. Sun e colaboradores³⁵ utilizaram Sc como padrão interno para correção dos efeitos de matriz causados por Al, Fe e Na e uma mistura de Sc e Ni como padrão interno quando a solução apresentava elevada concentração de Ca e Mn, elementos causadores de interferências mais severas. A escolha do Ni deveu-se ao fato desse elemento apresentar maior soma de energia (14,03 eV). Já Grotti e colaboradores³⁶ propuseram um método para análise de Pb em osso, sendo que os efeitos de matriz devido à elevada concentração de Ca foram eliminados utilizando Co como padrão interno. Efeitos de memória foram observados na análise de boro³⁷ e os efeitos de matriz que causavam alteração no sinal de emissão desse elemento foram atribuídos à presença de albumina nas amostras de sangue e plasma analisadas por ICP OES axial após diluição em meio de Triton X-100. No entanto, os efeitos foram corrigidos utilizando padrão interno.

Em resumo, apesar de vários trabalhos avaliarem efeitos de matriz em ICP OES com configuração axial, pode-se notar que a complexidade e a diversidade dos efeitos observados impedem a formulação de um mecanismo geral que explique a variação dos sinais de emissão obtidos. Entretanto, a maioria dos trabalhos indica efeitos comparáveis entre sistemas axiais e radiais e enfatizam que o uso de condições robustas de operação no sistema axial é imprescindível para minimizar efeitos de matriz na análise de amostras complexas. A padronização interna também se mostrou bastante aceita como método de correção, sendo que na maioria das vezes um único elemento pode ser utilizado como padrão interno para vários analitos.

Uso da configuração axial para análise de amostras complexas

A configuração axial ICP OES tem sido utilizada com sucesso para determinação de elementos em análises de rotina ou em amostras complexas. A Tabela 1.1 apresenta algumas das aplicações dessa configuração discutidas na literatura entre os anos de 1999 e 2006. Apesar da grande preocupação em relação aos efeitos de matriz na configuração axial e da pequena quantidade de trabalhos envolvendo suspensões citada na revisão de Brenner & Zander,⁶ a análise de suspensões vem ganhando espaço na literatura atual e mostra-se como uma alternativa atraente para análise de amostras de difícil decomposição. Interferências espectrais relacionadas à elevada quantidade de constituintes da matriz, depósitos na interface devido às partículas sólidas não volatilizadas ou efeitos devido a elementos facilmente ionizáveis não tem sido mencionados. Quando comparado a técnicas como a fluorescência de raios-X (XRF) na análise de cimentos, o uso de ICP OES traz algumas vantagens como menores efeitos de matriz, maior sensibilidade, linearidade de calibração em várias ordens de magnitude, excelente reprodutibilidade, elevada versatilidade e possibilidade de analisar elementos não-metálicos como C, B, P e S.³⁸

Geralmente etapas de moagem devem ser inseridas na rota analítica para análise de suspensões. O tamanho de partícula a ser introduzido no ICP OES é um parâmetro que merece atenção por parte do analista. Partículas grandes podem não atingir o plasma ou não serem eficientemente convertidas em átomos ou íons excitados durante o curto tempo de residência no plasma. O tamanho de partícula ideal depende das características do sistema de introdução de amostras, do comportamento termoquímico das partículas e das propriedades do plasma.³⁹ Entretanto, amostras de cimento⁴⁰ e argila⁴³ com tamanho de partícula menor que 38 μm foram analisadas por ICP OES com configuração axial de forma satisfatória. Nebulizadores do tipo Babington ou com ranhura em V, adequados para soluções com altos teores de sólidos, devem ser utilizados para introdução de suspensões para evitar problemas de entupimento.

TABELA 1.1 Aplicações da configuração axial do ICP OES.

Amostra	Elementos determinados	Forma de introdução da amostra	Forma de calibração	Observações	Ref.
Cimento	Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr e Ti	Suspensão	Suspensões contendo CRM*	Suspensões preparadas em meio de glicerol 0,01 % m v ⁻¹ + HCl 1 % v v ⁻¹	38
Argila	Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si e Ti	Suspensão	Suspensões contendo CRM*	Suspensões preparadas em meio de HNO ₃ 10 % v v ⁻¹	39
Cimento	Al, Ca, Fe, Mg, Mn, P, S, Si, Sr e Ti	Suspensão	Meio aquoso e suspensões contendo CRM*	Suspensões preparadas em HCl 1 % v v ⁻¹ . A calibração em meio aquoso foi eficiente, exceto para Si e Ti. As amostras apresentavam tamanhos de partícula < 38 µm	40
Cimento, gesso e escória	Al, Ca, Fe, Mg, Mn, S e Si	Suspensão	GSAM**	Suspensões preparadas em meio de glicerol 0,01 % m v ⁻¹ + HCl 1 % v v ⁻¹	41
Argila e materiais refratários	Al, Ca, Fe, K, Mg, P, Si e Ti	Suspensão	Meio aquoso	Reações mecanoquímicas promovidas por moinho de bolas foram empregadas para a síntese de novos compostos. Modificadores químicos utilizados foram: LiBO ₂ e Na ₂ CO ₃ . As suspensões foram preparadas em HNO ₃ 10 % v v ⁻¹ . Aumento de intensidade de emissão dos analitos foi observado em ICP OES com configuração axial.	43

TABELA 1.1 Continuação

Amostra	Elementos determinados	Forma de introdução da amostra	Forma de calibração	Observações	Ref.
Materiais biológicos	Hg e Se	Suspensão	Meio aquoso	Acoplamento de sistema de geração de vapor ao ICP OES. Suspensões preparadas utilizando $K_2S_2O_8$ 5 % m v ⁻¹ , sonicação, adição de HCl e aquecimento a 90°C	44
Nitreto de titânio	Ca, Cr, Fe, Mg, Ni, Si, Ti e Zr	Suspensão	Meio aquoso	Suspensões preparadas em meio de dispersante amina poliacrilato	45
Dióxido de titânio	Al, Ca, Cr, Fe, Mg, P, Pb, Si e V	Suspensão	Meio aquoso	Suspensões preparadas em meio de dispersante amina poliacrilato	46
Ferro de alta pureza	Mo, Nb, Ta, Ti, V e Zr	Digeridos	Compatibilização de matriz	Co-precipitação do Fe foi também utilizada	47
Cobre eletrolítico	As, Fe, Mn, Sb, Sn e Pb	Digeridos	Meio aquoso e compatibilização de matriz	Resultados satisfatórios foram obtidos por ICP OES com configuração axial com ambas formas de calibração. Para ICP-MS, a remoção eletrolítica do cobre foi necessária	48
Comida enlatada	Sn	Digeridos	Meio aquoso	As amostras foram digeridas em forno de microondas com radiação focalizada. A linha 189,927 nm não foi afetada por interferências espectrais	49

TABELA 1.1 Continuação

Amostra	Elementos determinados	Forma de introdução da amostra	Forma de calibração	Observações	Ref.
Amostras biológicas	Si	Digeridos	Meio básico (TMAH ^{***})	As amostras foram digeridas em forno de microondas com autoclave utilizando TMAH	50
Dióxido de titânio	Al, Cd, Cr, Fe, Mn, P, Zn e Zr.	Digeridos	Meio aquoso	Forno de microondas com cavidade foi empregado para decomposição usando água régia e HF. O uso de H ₃ BO ₃ para proteção da tocha de quartzo causou interferências	51
Óleo lubrificante	Teor de carbono residual	Digeridos	Meio aquoso	Avaliação da eficiência de decomposição das cavidades de forno de microondas com radiação focalizada	52
Fígado bovino	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn.	Digeridos	Meio aquoso	Proposta de procedimento de decomposição ácida em fase vapor utilizando forno de microondas com radiação focalizada	53
Particulado	Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti e V	Digeridos	Meio aquoso	Filtros de fibra de vidro foram utilizados para coleta da amostra e foram digeridos em forno de microondas com cavidade	54
Materiais biológicos	As, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Se e Zn	Digeridos	Meio aquoso	A eficiência de decomposição de vários procedimentos foi avaliada. A presença de carbono interferiu na medida de As e Se	55

TABELA 1.1 Continuação

Amostra	Elementos determinados	Forma de introdução da amostra	Forma de calibração	Observações	Ref.
Rochas silicatadas	Al, Ca, Cr, Fe, K, La, Mg, Na, P, Si, Sr, Ti, V e Y	Digeridos obtidos por fusão	Meio aquoso com adição de LiBO ₂	As amostras foram decompostas por fusão com LiBO ₂ e diluídas 1000 vezes. Os baixos limites de detecção do sistema axial viabilizaram as determinações e deposição de sais não foi observada	56
Materiais biológicos	Teor de carbono residual	Digeridos	Meio aquoso	As amostras foram digeridas em forno de microondas com cavidade utilizando HNO ₃ + H ₂ O ₂ . A viabilidade de determinar C em ICP OES foi avaliada. Uréia foi utilizada para calibração. O sistema com configuração axial apresentou maior sensibilidade em comparação ao sistema radial	57
Café e leite	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Se, Sn e Zn	Solubilização em TMAH ^{***}	Meio básico	Solução de TMAH 25 % m v ⁻¹ foi adicionada às amostras e aquecida a 80 °C. O método proposto mostrou-se rápido, fácil, simples, reprodutível e promoveu completa solubilização das amostras, possibilitando a análise por ICP OES com configuração axial	58

TABELA 1.1 Continuação

Amostra	Elementos determinados	Forma de introdução da amostra	Forma de calibração	Observações	Ref.
Água de coco	Cu e Zn	Análise direta	Meio aquoso	Soluções contendo 20 % m v ⁻¹ da matriz foram preparadas em HNO ₃ 2 % v v ⁻¹ . A configuração radial foi utilizada para análise de Ca, Mg, Mn e Fe	59
Bebidas achocolatadas	Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, S, Se, P e Zn	Digeridos	Meio aquoso	As amostras foram decompostas em um forno de microondas com radiação focalizada utilizando HNO ₃ + H ₂ O ₂ . Os resultados obtidos foram analisados de forma multivariada	60
Mel	Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	Digeridos	Meio aquoso	As amostras foram decompostas em forno de microondas com cavidade utilizando-se HNO ₃ + H ₂ O ₂ ou submetidas à ultrassonicação. Efeitos de matriz e interferências espectrais não foram observados	61
Solo	As, Cu, Pb, Sb e Zn	Digeridos	Meio aquoso	As amostras foram decompostas por ultrassonicação com água régia por 9 min a 50 °C. Al, Ca e Fe causaram interferências em ambos sistemas axial e radial	62

TABELA 1.1 Continuação

Amostra	Elementos determinados	Forma de introdução da amostra	Forma de calibração	Observações	Ref.
Café e cachaça	Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, S, Se, Si, Sn, Sr e Zn	Digeridos	Meio aquoso	As amostras foram decompostas em meio ácido. Reconhecimento de padrões foi aplicado aos dados para caracterizar as amostras em relação a sua origem geográfica e modo de produção (industrial e artesanal ou orgânica e convencionalmente produzidas)	63
Leite	Ba, Ca, Cu, K, Mg, Na, P e Zn	Digeridos	Meio aquoso	As amostras foram gradualmente adicionadas a ácidos pré-aquecidos em um forno de microondas com radiação focalizada. O método proposto apresentou maior eficiência de decomposição	64
Leite	Br, Cl e I	Digeridos	Meio aquoso	As amostras foram decompostas em fornos de microondas com cavidade e com radiação focalizada. Para evitar a perda de espécies voláteis, os analitos foram precipitados na forma de sais não solúveis (AgBr, AgCl, AgI), separados e solubilizados com hidróxido de amônio antes da análise	65

TABELA 1.1 Continuação

Amostra	Elementos determinados	Forma de introdução da amostra	Forma de calibração	Observações	Ref.
Argila	Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si e Ti	Digeridos	Meio aquoso	As amostras foram decompostas em forno de microondas com cavidade utilizando água régia e HF, seguido da adição de H ₃ BO ₃ para evitar a degradação da tocha de quartzo	66
Plantas	Teor de carbono residual	Digeridos	Meio aquoso	As amostras foram decompostas em forno de microondas com cavidade utilizando-se HNO ₃ diluído. A elevada pressão atingida nos frascos fechados aumentou a ação oxidativa do HNO ₃ em meio diluído	67
Amostras biológicas	Ca, Cu, K, Mg, Na, P, S e Zn	Digeridos	Meio aquoso	A decomposição das amostras foi feita em bomba de oxigênio comercial de aço inoxidável a 25 atm e os digeridos foram diluídos em HNO ₃ ou solução de CFA-C	68
Águas salinas	Cd, Cu, Fe, Mn e Pb	Análise direta	Meio aquoso	Procedimento de pré-concentração foi proposto utilizando colunas comerciais. Quando a concentração de Cd e Pb era baixa, ETAAS foi utilizado ao invés do ICP OES com configuração axial	69

TABELA 1.1 Continuação

Amostra	Elementos determinados	Forma de introdução da amostra	Forma de calibração	Observações	Ref.
Fezes de carneiro	Dy, Eu e Yb	Digeridos	Meio aquoso	As amostras foram digeridas em forno de microondas com cavidade utilizando HNO ₃ + H ₂ O ₂ . Disprósio, Eu e Yb foram utilizados como marcadores fecais. Os limites de detecção obtidos com a configuração axial foram no mínimo três vezes melhores do que os obtidos utilizando sistema radial	70
Amostras ambientais	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn	Digeridos	Meio aquoso	Sistemas de introdução de amostras foram avaliados em ICP OES com configuração axial e o método proposto possibilitou a análise de águas, sedimentos marinhos, folhas de plantas e acículas de pinheiro. Os limites de detecção obtidos foram menores quando comparados a sistemas radiais	71

TABELA 1.1 Continuação

Amostra	Elementos determinados	Forma de introdução da amostra	Forma de calibração	Observações	Ref.
Soluções com elevado teor de sais dissolvidos	Al, Ca, K, Mg e Na	Extratos	Meio aquoso	Analitos foram extraídos de solos ácidos utilizando NH ₄ Cl ou KCl. O trabalho propôs métodos para minimizar efeitos causados pelo elevado teor de sais em ICP OES com configuração axial. Os parâmetros ajustados foram vazão do gás de nebulização, vazão de introdução da amostra, fator de diluição e vários acessórios foram avaliados	72
Sedimentos marinhos	Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn	Digeridos	Meios ácido e básico	Procedimentos de preparo de amostra utilizados foram digestão ácida e fusão alcalina. Resultados mais exatos e precisos foram obtidos para Al e Ba quando a amostra foi fundida. O elevado teor de sólidos dissolvidos não afetou a análise por ICP OES. Elementos traço foram determinados utilizando a configuração axial e elementos em maiores concentrações na configuração radial	73

TABELA 1.1 Continuação

Amostra	Elementos determinados	Forma de introdução da amostra	Forma de calibração	Observações	Ref.
Plantas	As	Digeridos	Meio aquoso	Efeitos de matriz durante a análise de As por ICP OES utilizando nebulização ultrassônica foram avaliados em função de componentes majoritários (Ca, K, Mg, P e Na)	74
Águas salinas	Br	Análise direta	Meio aquoso	Uma alternativa ao procedimento manual iodométrico para análise de brometo total e livre foi proposta utilizando oxidação do brometo em meio ácido em sistema em linha e determinação por ICP OES	75

* CRM: material de referência certificado

** GSAM: método generalizado das adições de padrão

*** TMAH: hidróxido de tetrametilamônio

A calibração também pode ser considerada uma dificuldade para análise de suspensões em ICP OES. A presença de partículas sólidas pode afetar os processos de transporte e nebulização da suspensão e requer maior energia no plasma. A dissociação de espécies refratárias na suspensão pode ser diferente daquela observada em solução aquosa. Além disso, os tempos de residência também podem ser alterados. Vários trabalhos propõem o uso de massas crescentes de material de referência certificados para calibração,³⁸⁻⁴⁰ mas podem também ser utilizadas soluções aquosas.^{40,43-46}

O uso do método generalizado das adições de padrão (GSAM), que pode ser considerado uma expansão do método das adições de padrão convencional, tem sido também investigado para análise de suspensões.^{41,42} Na sua forma simplificada, é baseado na idéia de que as quantidades de solução padrão e a massa de amostra são variadas. O método GSAM usa a regressão linear múltipla para processar os resultados obtidos para amostras multicomponentes nas quais a relação resposta / concentração do analito é de ordem polinomial arbitrária. Modelos multivariados podem ser obtidos. Esse método possibilita detectar interferências e quantificar a magnitude dos interferentes.

O método GSAM na sua forma simplificada foi utilizado com sucesso na análise de suspensões de argila e materiais refratários por ICP OES com configuração axial.⁴² O modelo proposto possibilitou a correção simultânea de efeitos de matriz e de transporte que afetavam a análise de suspensões e mostrou-se como uma alternativa à análise direta das suspensões sem as críticas limitações causadas por estratégias de calibração e distribuição de tamanho de partículas.

Os vários trabalhos envolvendo aplicação de ICP OES com configuração axial para análise de amostras digeridas citados na Tabela 1.1 indicam o crescente uso desse sistema e sua aplicabilidade para análises de rotina. A combinação de fornos de microondas para decomposição das amostras e de ICP OES com configuração axial tem se tornado eficaz para reduzir o tempo total da análise e garantir os baixos limites de detecção cada vez mais requeridos. Efeitos de matriz não foram freqüentemente mencionados como uma limitação analítica dos sistemas axiais.

Figuras de mérito de equipamentos com configurações axial e radial

A otimização das condições de operação do ICP OES com configuração axial com intuito de aprimorar as figuras de mérito da técnica pode ser considerada mais fácil do que em sistemas radiais devido ao menor número de parâmetros que influenciam os sinais analíticos. Já que não há necessidade de otimizar a altura de observação, os parâmetros com maior influência são a potência aplicada de rádio-freqüência e a vazão do gás de nebulização.⁷⁶ No entanto, o comportamento das linhas é complexo e depende do comprimento de onda, da sensibilidade, da energia de ionização ou da soma das energias da linha. Alguns trabalhos propuseram o uso de planejamentos fatoriais para otimização das condições de operação de sistemas axiais, tornando possível a obtenção de gráficos bi-dimensionais que fornecem informações a respeito da interação entre os parâmetros operacionais.^{76,77} Equações podem ser estabelecidas para vários elementos, tornando possível o ajuste da vazão do gás de nebulização para obter o maior sinal analítico.

O uso de outras razões de intensidades de linha iônica / intensidade de linha atômica, além do Mg, foi proposto para diagnóstico de ICP OES com configuração axial.⁷⁸ Linhas de Cd, Cr, Mg, Ni, Pb e Zn foram monitoradas, sendo que as linhas de Cr e Mg mostraram-se mais sensíveis tanto aos efeitos de matriz quanto à configuração do ICP OES. Uso de 10 g L⁻¹ de Cs como supressor de ionização para corrigir efeitos de matriz devido a elevadas concentrações de Li e Na foi também proposto.

Chausseau e colaboradores⁷⁹ avaliaram a influência da potência aplicada pela fonte de rádio-freqüência e das vazões da amostra e do gás de nebulização sobre a correlação entre linhas de emissão em um ICP OES axial. Os elementos analisados não apresentaram comportamento semelhante em relação à mudança nos parâmetros, de forma que um comportamento geral não pode ser formulado. Condições otimizadas foram estabelecidas com o uso de 1100 W de potência e 0,6 L min⁻¹ de vazão do gás de nebulização. Nessa condição a repetibilidade foi melhor e correlação adequada foi observada para todas as linhas de emissão de um mesmo elemento, independente de ser linha iônica ou atômica.

Efeitos de auto-absorção mostraram-se semelhantes quando configurações axial e radial foram comparadas,³³ sendo que SBR foi melhor no equipamento axial. No entanto, efeitos de auto-absorção para linhas de ressonância foram mais pronunciados no sistema axial. Dessa forma, uma maneira de detectar efeitos de auto-absorção pode ser o monitoramento das linhas de Mg II 279,079 nm e Mg II 280,270 nm, paralelamente ao cálculo da razão convencional. Na presença desses efeitos, a calibração deve ser efetuada em duas etapas: a primeira, abrangendo as concentrações que não sofrem efeitos de auto-absorção, deve ser ajustada com regressão linear; já a segunda parte, para concentrações maiores, deve ser ajustada com regressão polinomial. Os autores afirmaram ainda que a configuração axial parece apresentar vantagens definitivas sobre sistemas radiais.³³ Conclusões semelhantes foram apresentadas quando figuras de mérito dos dois sistemas foram comparadas.⁸⁰ A configuração axial apresentou maior poder de detecção, independentemente da complexidade da amostra. Apesar do elevado teor de carbono (até 10000 mg L⁻¹) introduzido no ICP OES com configuração axial, os valores de BEC e LOD não foram alterados significativamente. No entanto, tempo de estabilização (*warm up time*) ligeiramente maior foi necessário no sistema axial.

Existem trabalhos na literatura que comparam o desempenho de ICP OES com dupla visão (*dual view*), ou seja, um único equipamento que possibilita a observação axial ou radial do plasma devido à mudança no sistema óptico para as medidas.⁸¹⁻⁸³ A vantagem desse sistema consiste em manter constante todos os componentes do equipamento, garantindo uma comparação efetiva entre as duas configurações. A opção pelo sistema axial possibilitou melhores limites de detecção sem degradação significativa devido aos efeitos de matriz, até mesmo quando solução de CFA-C (mistura de aminas terciárias) foi utilizada para diluição da amostra.⁸¹ No entanto, é importante ressaltar a necessidade de uso de interfaces apropriadas para remoção da zona fria do plasma para leituras na configuração axial. Se a ponta do plasma não for removida, interferências devido a elementos presentes na amostra podem ser consideradas mais severas do que na observação radial do plasma.⁸²

A comparação da eficiência das interfaces *end-on* e *shear gas* para remoção da zona fria do plasma é dificultada devido à inexistência de um equipamento que possibilite o uso das duas interfaces. Dessa forma, pequenas variações nos

parâmetros experimentais (como diâmetro interno do tubo central da tocha e/ou sistema de introdução de amostras) podem afetar os resultados. No entanto, alguns autores⁸⁴ indicaram que a temperatura de excitação e a densidade eletrônica de ICP OES com configuração axial calculadas a partir da medida de intensidade de linhas de emissão de Fe apresentaram valores semelhantes independentemente da interface usada. Os autores observaram que, em geral, ambos parâmetros aumentaram com o aumento da potência aplicada. Além disso, a presença de Na na amostra causou diminuição na temperatura de excitação e na densidade eletrônica do plasma, podendo ser relacionado aos efeitos de matriz observados para essa configuração. Silva e colaboradores⁸⁵ avaliaram o comportamento de dois equipamentos com interfaces diferentes na análise de amostras de leite dissolvidas em solução de CFA-C 10 % v v⁻¹ e observaram que maiores valores da razão Mg II / Mg I foram obtidos no equipamento com interface *shear gas*. No entanto, menor variação nos valores da razão foi observada com uso da interface *end-on gas*. Exatidão adequada foi obtida em ambos equipamentos na análise de emulsões de leite diluídas em CFA-C.

Avaliação ou desenvolvimento de sistemas de introdução de amostras e tochas

Apesar da configuração axial do ICP OES possibilitar melhores limites de detecção em comparação aos equipamentos radiais, o sistema de introdução de amostras pode ainda ser considerado um obstáculo para melhorar ainda mais essa figura de mérito. A introdução da amostra líquida é feita através de nebulizadores, que a convertem em um aerossol. Em seguida, o aerossol é lançado em uma câmara de nebulização para seleção do tamanho de gota a ser introduzido no plasma. As gotas maiores são removidas da câmara. Nebulizadores pneumáticos são os mais comuns e apresentam duas configurações básicas: concêntrico e fluxo cruzado. Já os nebulizadores ultrassônicos proporcionam limites de detecção cerca de 10 vezes menores que os pneumáticos.³

Desboeufs e colaboradores⁸⁶ avaliaram dois tipos de sistemas de introdução de amostra em um ICP OES axial. O primeiro consistia em nebulizador pneumático Meinhard com uma câmara de nebulização ciclônica de vidro, enquanto que o segundo era formado por nebulizador ultrassônico e um sistema de

dessolvatação. Observaram maior sensibilidade, estabilidade e eficiência de introdução da amostra com o uso do nebulizador ultrassônico. Além disso, os limites de detecção foram melhorados em média 6 vezes com o uso do segundo sistema, sendo observado o aumento mínimo de 1,5 vezes para Mn e o máximo de 44,3 vezes para K. Limites de detecção ainda menores e comparáveis ao obtidos em ICP-MS podem ser obtidos combinando o uso de nebulizador ultrassônico com micro-colunas para pré-concentração.⁸⁷ Nesse caso, a sensibilidade foi aumentada em até 400 vezes quando comparada a nebulizadores pneumáticos convencionais.

O'Brien e colaboradores⁸⁸ avaliaram a introdução direta de aerossol de amostra por nebulizador de alta eficiência (DIHEN) em ICP OES com configuração axial. O DIHEN é um micronebulizador que requer menores vazão de introdução de amostras (1 a 100 $\mu\text{L min}^{-1}$) e vazão do gás de nebulização ($< 0,2 \text{ L min}^{-1}$) quando comparadas aos sistemas de introdução de amostras convencionais. As figuras de mérito do DIHEN são comparáveis ou superiores aos nebulizadores convencionais, mas a razão Mg II / Mg I foram menores com DIHEN, indicando que com esse nebulizador o plasma torna-se mais suscetível a efeitos de matriz. No entanto, o uso de oxigênio misturado ao argônio para formação do plasma reduziu significativamente a maioria das interferências observadas.

Menores limites de detecção em sistemas axiais podem também ser obtidos promovendo-se a vaporização da amostra sólida ou líquida diretamente na tocha (*in-torch vaporization* - ITV). Nesse sistema, a amostra é inserida em um pequeno recipiente ou filamento de Re posicionado em uma câmara de nebulização desenvolvida especialmente para esse fim e conectada diretamente à tocha do ICP OES. Aplicando-se elevada corrente elétrica no filamento, a amostra é vaporizada e carregada para o canal central da tocha por meio de um fluxo de gás. O sistema possibilita a análise de sistemas ou células biológicas individuais, além de quantidades de amostra da ordem de nano-gramas ou nano-litros. A análise por ITV-ICP OES reduz a etapa de preparo da amostra, minimizando também os custos. Pode ser utilizada futuramente para estudos de bioacumulação, biodisponibilidade e toxicocinética.⁸⁹⁻⁹¹

Sistemas axiais apresentam geralmente limitações na análise de amostra com elevados teores de sólidos dissolvidos devido à deposição de sais no tubo central

da tocha e conseqüente entupimento. Amostras contendo, por exemplo, 25 % m v⁻¹ de NaCl, precisam ser diluídas ou submetidas a um tratamento antes da introdução no ICP OES. Para viabilizar a análise de amostras com elevado teor de sólidos, foi desenvolvida uma tocha com algumas modificações em relação à tocha convencional dos sistemas axiais. A mudança de diâmetro ao longo do tubo central da nova tocha não ocorre abruptamente como na tocha convencional, mas de uma maneira gradual. A curvatura para entrada de aerossol na tocha também foi suavizada. Além disso, a tocha é 20 mm menor no comprimento, evitando deposição de sais e vitrificação das paredes da tocha, aumentando inclusive seu tempo de vida.⁹²

Outra modificação proposta para equipamentos axiais foi o uso de ar para resfriamento da tocha sem comprometimento do desempenho da configuração ou do tempo de vida da tocha. A principal vantagem consiste na diminuição do consumo de Ar. A maioria dos equipamentos consome no mínimo 15 L min⁻¹ de Ar. Resfriando a tocha com ar pode-se diminuir o consumo para 7 L min⁻¹.⁹³ No entanto, os limites de detecção na região de 200 nm foram degradados por um fator de aproximadamente duas vezes.

Outras aplicações da configuração axial

A região do vácuo ultravioleta (VUV) do espectro eletromagnético corresponde a comprimentos de onda menores que 180 nm e a dificuldade de medidas analíticas nessa região deve-se à absorção da radiação por componentes do ar, como oxigênio e vapor de água, além da necessidade de um detector sensível a essa região. Uma das alternativas para possibilitar a análise de elementos com linhas intensas de emissão entre 120 e 180 nm seria a purga do espectrômetro com gás inerte. No entanto, o custo da instrumentação aumenta. Interfaces utilizando Ar como gás para formar um fluxo contra-corrente (*end-on*), além de removerem a zona fria do plasma, evitam a presença de ar entre o plasma e o sistema óptico do espectrômetro, minimizando interferências em comprimentos de onda baixos.⁹⁴ A possibilidade de medidas na região VUV amplia a capacidade do ICP OES com configuração axial. Os baixos limites de detecção dessa configuração viabilizam a determinação de metais e

não-metals (Cl, Br, I, P e S).⁹⁴⁻⁹⁶ Além disso, linhas alternativas para elementos que possam sofrer possíveis interferências são oferecidas.

A ablação por laser para possibilitar a análise de direta de amostras sólidas em ICP OES com configuração axial apresentou resultados similares à decomposição para análise de materiais geológicos. Nesse caso, Sc e Y misturados às amostras foram utilizados como padrões internos.⁹⁷ Ablação por laser na região do infravermelho foi utilizada para análise de aço por ICP OES com dupla visão (*dual view*), sendo que a configuração radial do equipamento apresentou faixa linear de calibração mais extensa em comparação à axial.⁹⁸

Outras aplicações da configuração axial do ICP OES incluem o acoplamento com vaporização eletrotérmica em forno de grafite (ETV-ICP OES) para separação seletiva de diferentes compostos de Al em amostras de carvão de silício⁹⁹ e o acoplamento de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-ICP OES) para determinação de espécies de arsênio, como As(III), As(V), monometil-arsênio e dimetil-arsênio.¹⁰⁰ Além disso, o desenvolvimento de monocromador Echelle de varredura para ICP OES com configuração axial também foi citado.¹⁰¹

1.3 OBJETIVO

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo específico avaliar a capacidade analítica de um ICP OES com configuração axial, monitorando-se figuras de mérito como estabilidade, robustez, limites de detecção, faixa linear de calibração, precisão e exatidão em função das condições de operação do equipamento, do sistema de introdução de amostras e da complexidade da matriz da amostra.

De uma maneira mais abrangente, pretende-se verificar se o desempenho do equipamento axial é similar ao desempenho de sistemas radiais consolidados na literatura e questionar a idéia de que sistemas axiais têm aplicações somente para amostras com menor complexidade matricial. Portanto, a hipótese desta tese é que um ICP OES com configuração axial pode ter desempenho similar ao equipamento com configuração radial desde que se tenha devida atenção às condições de operação.



CAPÍTULO

2

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS:
CONDIÇÕES ROBUSTAS E SUAS IMPLICAÇÕES

2.1 INTRODUÇÃO

A robustez, como já detalhado no Capítulo 1, é a figura de mérito que fornece informações a respeito da capacidade do equipamento em aceitar variações na matriz da amostra sem alterar significativamente os sinais analíticos. Uma das formas mais utilizadas de avaliar a robustez é o uso da razão Mg II / Mg I. As condições de operação do ICP OES podem influenciar na robustez do sistema, sendo os parâmetros mais críticos a potência aplicada pela fonte de rádio-frequência, a vazão do gás de nebulização e a altura de observação (para equipamentos com configuração radial). Tais parâmetros necessitam de otimização prévia, dependendo do tipo de amostra que será analisado e dos resultados desejados. Na literatura,²² aceita-se que condições robustas de operação do ICP OES são atingidas quando se utiliza elevada potência, baixa vazão do gás de nebulização e maior diâmetro do tubo central da tocha de quartzo.

O sistema de introdução de amostras é também um componente relevante para obtenção de resultados exatos e precisos em ICP OES. Usualmente, a amostra é introduzida na forma líquida devido à melhor homogeneidade quando comparado à introdução de sólidos, à facilidade de manuseio e à possibilidade de preparo de soluções de referência em meio de ácidos diluídos. O principal objetivo de um sistema de introdução de amostras consiste em introduzir a quantidade máxima de analito no plasma na sua forma mais adequada.¹⁰² Os principais componentes de sistemas de introdução de amostra são: nebulizador, responsável pela formação do aerossol da amostra; câmara de nebulização, que seleciona o tamanho de partícula do aerossol e é rota de transporte em direção ao plasma; sistema de dessolvatação (opcional) para reduzir a massa de solvente que atinge o plasma e tubo injetor da tocha para introduzir o aerossol na base do plasma.¹⁰² As figuras de mérito em ICP OES dependem fortemente da qualidade do aerossol produzido pelo nebulizador e da eficiência da câmara de nebulização.¹⁰³

Nesse sentido, o objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar a robustez do ICP OES com configuração axial em função das condições de operação do equipamento e do sistema de introdução de amostra utilizado. As implicações do uso de condições robustas sobre a recuperação de analitos em amostra de leite e sobre a

faixa linear de calibração de vários elementos também foram avaliadas. Além disso, razões de intensidade de emissão de linhas iônicas / linhas atômicas de outros elementos além do Mg foram monitoradas.

2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.2.1 Materiais

Todos os frascos, ponteiras e vidrarias utilizados durante todo o trabalho descrito nesta tese foram previamente descontaminados em banho ácido contendo HNO_3 10 % v v⁻¹ por 24 h, lavados abundantemente com água destilada e deionizada e secos em capela de fluxo laminar. Todas as soluções foram preparadas empregando reagentes de alta pureza analítica, água destilada e deionizada por sistema Milli-Q[®] e armazenadas sob refrigeração em frascos de polietileno.

Os seguintes equipamentos foram utilizados durante as medidas:

- Balança analítica (Ohaus, México).
- Forno de microondas com frascos fechados (ETHOS 1600, Milestone, Sorisole, Itália).
- ICP OES com configuração axial (Vista AX, Varian, Melbourne, Austrália).
- Sistema de purificação de água Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, EUA).
- Subdestilador de quartzo (Milestone).

Dentre os gases, reagentes e soluções utilizados encontram-se:

- Ácido nítrico 65 % v v⁻¹ (Mallinckrodt, México).
- Ácido clorídrico 37 % v v⁻¹ (Mallinckrodt).
- Etanol absoluto (Merck, Alemanha)
- Gás argônio com grau de pureza 99,999% (White Martins, Sertãozinho, SP, Brasil).
- Nitratos de Al, Co, Cu, Fe, K, Mg, Na e Zn (Carlo Erba, Milão, Itália).
- Soluções estoque individuais com concentração 1000 mg L⁻¹ (Spex Sample Preparation, Metuchen, NJ, EUA).
- Reagente comercial CFA-C – mistura de amins terciárias composta por trietanolamina e trietilenoamina (Spectrasol, Warwick, NY, EUA).

- Peróxido de hidrogênio 30 % m m⁻¹ (Merck).

Os materiais de referência certificados empregados consistem em:

- Aço inoxidável (IPT 24A Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, SP, Brasil).
- Fígado bovino (NIST 1577b *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, MD, EUA).
- Folhas de espinafre (NIST 1570a).
- Folhas de macieira (NIST 1515).
- Folhas de pessegueiro (NIST 1547).
- Leite em pó desnatado (NIST 1549).

2.2.2 Avaliação das condições robustas de operação: instrumentação

O ICP OES utilizado nas medidas apresentadas neste trabalho possui tocha na configuração axial e detector de estado sólido com arranjo CCD (Charge Coupled Device).¹⁰⁴ Possibilita medidas em ampla faixa espectral (167 a 785 nm), possui sistema óptico purgado com argônio que viabiliza a leitura em regiões abaixo de 190 nm e policromador termostatizado a 34 °C. A zona de observação foi automaticamente ajustada pelo programa de controle do equipamento monitorando-se a linha de emissão do Mn II em 257,610 nm. Além disso, a região fria do plasma foi removida do caminho óptico por um fluxo contra-corrente de argônio (*end-on gas*) utilizado para purgar a interface plasma / espectrômetro. A velocidade de leitura do equipamento possibilita a determinação de um significativo número de elementos, utilizando volume reduzido de amostra. Todas as medidas foram programadas para serem realizadas em triplicata. A Figura 2.1 apresenta o equipamento e em detalhe a tocha em posição axial.

As características e os parâmetros operacionais do equipamento utilizados para avaliação do tempo de estabilização, das condições robustas de operação e das razões intensidade de linha iônica / intensidade de linha atômica de Cd, Cr, Mg, Ni, Pb e Zn estão apresentados na Tabela 2.1. As linhas de emissão utilizadas são apresentadas na Tabela 2.2.

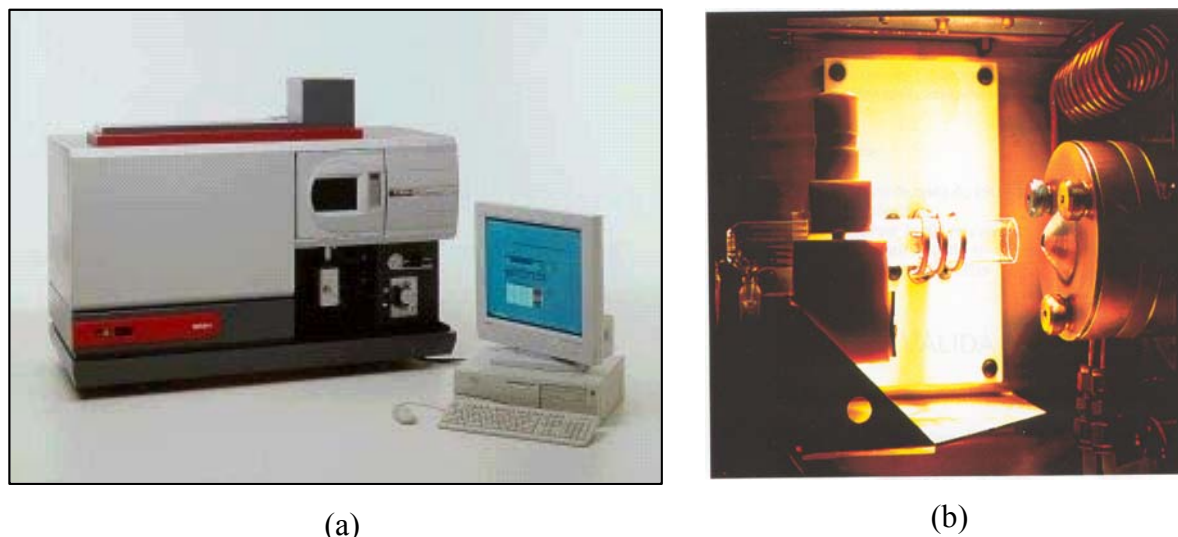


FIGURA 2.1 (a) ICP OES Vista AX; (b) detalhe da configuração axial.

TABELA 2.1 Características e parâmetros operacionais do ICP OES.

Características	Condições instrumentais
Rádio-freqüência do gerador	40 MHz
Detector	CCD (70908 pixels em 70 arranjos lineares)
Diâmetro interno do tubo central da tocha	2,3 mm
Sistema óptico	
Policromador	Grade de difração Echelle + prisma de dispersão de CaF ₂
Densidade da grade de difração	95 linhas mm ⁻¹
Faixa de comprimentos de onda	167-785 nm
Distância focal	400 mm
Fenda de entrada	Altura = 0,029 mm; largura = 0,051 mm
Sistema de introdução de amostras	
Câmara de nebulização	Sturman-Masters ou ciclônica
Nebulizador	Ranhura em V ou concêntrico
Parâmetros operacionais	
Potência aplicada	0,7 a 1,4 kW
Tempo de integração do sinal	1,0 s
Vazão do gás do plasma	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	0,6 a 1,4 L min ⁻¹
Vazão de bombeamento da amostra	0,8 mL min ⁻¹

TABELA 2.2 Elementos e respectivos comprimentos de onda utilizados.

Elemento	Comprimento de onda / nm	Elemento	Comprimento de onda / nm
Ar I	420,067	Mg II	280,269
Ar I	675,283	Mg I	285,211
Ar I	737,212	Na I	588,995
Ca II	317,933	Ni I	232,133
Cd I	228,803	Ni II	231,602
Cd II	226,502	P I	178,222
Cr I	357,868	Pb I	217,000
Cr II	267,716	Pb II	220,353
Cu I	327,395	S I	180,669
Fe II	238,204	Zn II	206,200
K I	766,491	Zn I	213,857
Mg II	279,800		

* I: linha atômica; II: linha iônica

Características do equipamento com configuração axial como rádio-freqüência do gerador, detector, tocha e sistema óptico, além de parâmetros operacionais como tempo de integração do sinal, vazão do gás do plasma, vazão do gás auxiliar e vazão de bombeamento da amostra não foram alteradas durante todo o trabalho. Dessa forma, os valores de tais constantes não são repetidos ao longo deste trabalho.

É importante ressaltar que todos os valores da razão Mg II / Mg I apresentados nesta tese foram multiplicados pelo fator 1,8 citado na literatura.¹⁴

Para avaliação das condições de operação do ICP OES com configuração axial foram propostos planejamentos fatoriais utilizando como variáveis a potência de rádio-freqüência e a vazão do gás de nebulização. Além disso, três sistemas de introdução de amostras foram estudados: nebulizador concêntrico + câmara ciclônica, nebulizador concêntrico + câmara Sturman-Masters e nebulizador com ranhura em V + câmara Sturman-Masters. A Figura 2.2 mostra a câmara Sturman-Masters e o nebulizador com ranhura em V empregados.

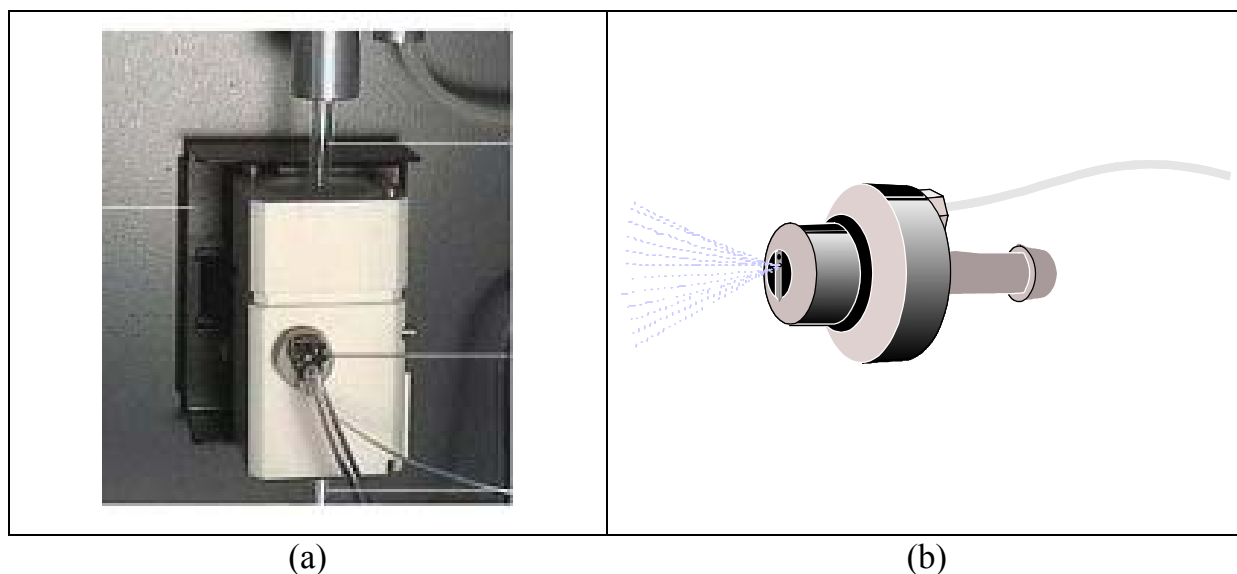


FIGURA 2.2 (a) câmara Sturman-Masters e (b) nebulizador com ranhura em V.

2.2.3 Avaliação da faixa linear de calibração: instrumentação

As características do ICP OES com configuração axial foram descritas em detalhe no tópico 2.2.2. As condições de operação utilizadas para avaliação da faixa linear de calibração estão apresentadas na Tabela 2.3.

TABELA 2.3 Condições operacionais do ICP OES com configuração axial utilizadas para avaliação da faixa linear de calibração.

Parâmetro	Condições instrumentais			
Potência aplicada	1,0 kW ou 1,4 kW			
Vazão do gás de nebulização	0,6 L min ⁻¹ ou 1,4 L min ⁻¹			
Linhas de emissão* / nm	Al I 236,705	Cu I 223,009	Mg II 279,078	Na I 330,237
	Al I 237,312	Cu II 224,700	Mg II 279,800	Na I 330,298
	Al I 394,401	Cu I 324,754	Mg II 280,270	Na I 568,821
	Al I 396,152	Cu I 327,395	Mg I 285,213	Na I 588,995
	Co II 228,615	Fe II 259,940	Mg I 383,829	Zn II 206,200
	Co II 231,160	Fe II 261,187	K I 344,637	Zn I 213,857
	Co II 237,863	Fe I 237,358	K I 404,721	Zn I 330,258
	Co II 238,892	Fe I 373,717	K I 766,491	Zn I 334,502
			K I 769,897	

* I: linha atômica; II: linha iônica

2.2.4 Reagentes, soluções e amostras

As razões de intensidade de linha iônica / intensidade de linha atômica foram obtidas a partir da análise de soluções multielementares contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd, Cr, Mg, Ni, Pb e Zn preparadas após diluição de soluções estoque individuais contendo 1000 mg L^{-1} de cada elemento. As soluções foram preparadas em meios distintos para avaliar possíveis efeitos matriciais: ácido nítrico $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, CFA-C $10 \% \text{ v v}^{-1}$, leite desnatado + CFA-C $20 \% \text{ v v}^{-1}$ ($1:1 \text{ v v}^{-1}$), leite integral + CFA-C $20 \% \text{ v v}^{-1}$ ($1:1 \text{ v v}^{-1}$), água régia $1,2 \% \text{ v v}^{-1}$ e água régia $1,2 \% \text{ v v}^{-1}$ + 665 mg L^{-1} de Fe.

Os testes para otimização do tempo de estabilização do ICP OES e os estudos quimiométricos para avaliação das condições de operação foram realizados em solução de Mg $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ preparado conforme descrito anteriormente.

Material de referência certificado de leite em pó desnatado foi utilizado para avaliação da recuperação em função das condições de operação do ICP OES com configuração axial. Uma massa correspondente a 200 mg de leite em pó foi pesada e diluída em 10 mL de CFA-C $10 \% \text{ v v}^{-1}$.

Para avaliação da faixa linear de calibração foram preparadas soluções contendo 10000 mg L^{-1} de Al, Co, Cu, Fe, K, Mg, Na e Zn a partir da diluição dos respectivos sais (geralmente nitratos) em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$. Diluições foram realizadas de forma a variar a concentração do analito de $0,1$ até 10000 mg L^{-1} .

2.2.5 Estudos quimiométricos

Foram realizados estudos quimiométricos para otimização das condições de operação do ICP OES. As variáveis utilizadas foram potência aplicada e vazão do gás de nebulização. Como resposta do sistema foi utilizada a razão de intensidade de linha iônica / intensidade de linha atômica para Mg.

O planejamento fatorial proposto consistia em um planejamento em estrela com 11 experimentos, sendo que cada variável foi avaliada em dois níveis:

superior (+) e inferior (-). A Tabela 2.4 apresenta os experimentos realizados no planejamento fatorial em estrela.

TABELA 2.4 Matriz dos experimentos realizados no planejamento fatorial em estrela.

Experimento	Potência	Vazão	Potência aplicada (kW)	Vazão (L min ⁻¹)
1	-	-	0,8	0,7
2	+	-	1,3	0,7
3	-	+	0,8	1,3
4	+	+	1,3	1,3
5*	0	0	1,05	1,0
6	$-\sqrt{2}$	0	0,7	1,0
7	0	$\sqrt{2}$	1,05	1,4
8	$\sqrt{2}$	0	1,4	1,0
9	0	$-\sqrt{2}$	1,05	0,6

* Realizado em triplicata

Programa computacional Statgraphics Plus 3.0 foi utilizado para obtenção dos gráficos de efeitos principais, superfícies de resposta e gráficos de Pareto após realização de todos os experimentos propostos no planejamento experimental.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Avaliação do tempo de estabilização do ICP OES com configuração axial

Geralmente, a avaliação do tempo de estabilização inicial do plasma, denominado *warm-up time*, é feita monitorando-se as linhas de emissão⁴ de Ar I 404,442 e 404,597 nm, Ba II 230,424 nm e Mg II 280,264 nm. SILVA e colaboradores⁸⁰ observaram elevada variação do sinal de emissão durante os 5 min iniciais de operação do ICP OES com configuração axial (Vista AX, Varian). Tal comportamento não foi observado quando um equipamento com configuração radial (Vista RX, Varian) foi utilizado. Nesse último caso, os sinais de emissão foram

praticamente estáveis. Os tempos de estabilização foram estabelecidos como sendo de 20 e 10 min para equipamentos com configuração axial e radial respectivamente.

Quando as condições de operação do ICP OES, tais como potência aplicada e vazão do gás de nebulização são alteradas em equipamentos com configuração axial, é necessário um tempo de estabilização nas novas condições. Para avaliar o tempo mínimo necessário para estabilização foram medidos sinais de Mg II 280,270 nm e Mg I 285,213 nm em função do tempo. Com o equipamento estabilizado em 1,0 kW e 0,9 L min⁻¹, as condições de operação foram alteradas e os sinais de emissão das duas linhas de Mg foram monitorados. A Figura 2.3 apresenta o comportamento das linhas de emissão do Mg quando as condições foram alteradas para 1,3 kW e 0,7 L min⁻¹. Observa-se aumento na intensidade de emissão de ambas as linhas, sendo que a estabilização ocorre somente após cerca de 20 min. Depois de completar o experimento, as condições foram novamente alteradas, desta vez retornando-se para as condições iniciais. O resultado obtido está representado na Figura 2.4. Pode-se verificar diminuição na intensidade de emissão das linhas do Mg, sendo também necessário tempo de aproximadamente 20 min para a estabilização da intensidade do sinal. O tempo mínimo de estabilização do plasma após alteração de condições de operação mostrou-se um parâmetro importante para garantir resultados satisfatórios.

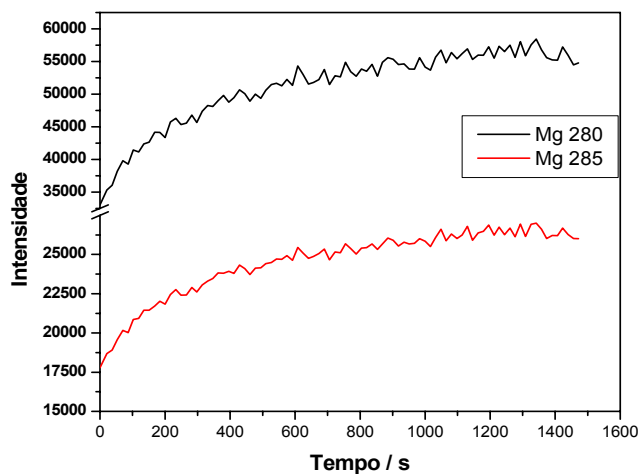


FIGURA 2.3 Linhas de emissão de Mg II 280,270 nm e Mg I 285,213 nm em função do tempo. Condições de estabilização no tempo zero: 1,0 kW e 0,9 L min⁻¹; condição de medida: 1,3 kW e 0,7 L min⁻¹.

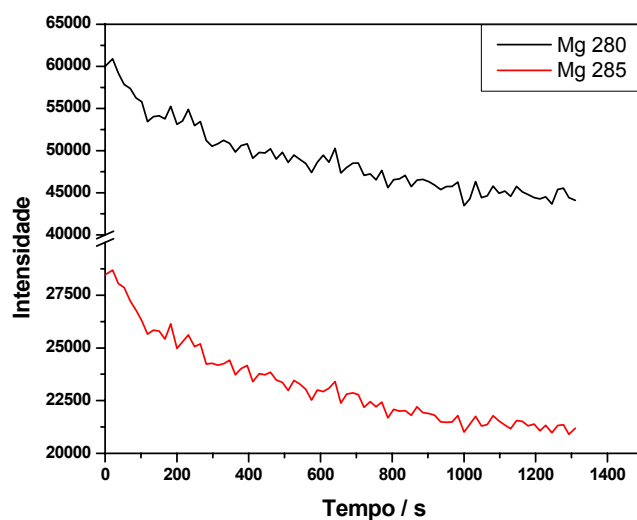


FIGURA 2.4 Linhas de emissão de Mg II 280,270 nm e Mg I 285,213 nm em função do tempo. Condições de estabilização no tempo zero: 1,3 kW e 0,7 L min⁻¹; condição de medida: 1,0 kW e 0,9 L min⁻¹.

2.3.2 Otimização das condições de operação em função do sistema de introdução de amostras

Todos os experimentos para otimização das condições de operação foram realizados de acordo com o planejamento fatorial proposto e apresentado anteriormente na Tabela 2.4. Os valores da razão Mg II / Mg I obtidos para os diferentes sistemas de introdução avaliados estão apresentados na Tabela 2.5. O número de experimentos necessário para otimização é menor quando comparado à abordagem univariada. Outra vantagem do planejamento multivariado é a possibilidade de avaliar interações entre as variáveis experimentais.¹⁰⁵

A Tabela 2.6 mostra a análise de variância (ANOVA) para todos os experimentos propostos utilizando os resultados mostrados na Tabela 2.5. Comparando os valores-p para o parâmetro “*lack-of-fit*”, pode-se observar que para todos os sistemas de introdução de amostras avaliados esse valor foi menor que 0,05. Isso indica que modelos quadráticos não podem ser propostos. No entanto, o objetivo principal do trabalho não é a proposta de modelos matemáticos, mas a verificação e comparação da influência das variáveis potência aplicada e vazão do gás de

nebulização nos sistemas de introdução de amostras utilizados. A soma dos quadrados para os termos lineares potência e vazão explica mais de 90% do total de variações para todos os resultados da Tabela 2.6, de forma que se torna útil compará-los.

TABELA 2.5 Valores da razão Mg II / Mg I obtidos utilizando o planejamento fatorial em estrela e empregando diferentes sistemas de introdução de amostras.

Experimento	Potência	Vazão	Mg II / Mg I	Mg II / Mg I	Mg II / Mg I
			(1)*	(2)*	(3)*
1	-	-	7,50	1,18	7,56
2	+	-	10,73	3,35	10,81
3	-	+	1,77	4,26	2,13
4	+	+	4,92	7,26	4,63
	0	0	6,53	4,35	6,47
5	0	0	6,54	4,37	6,51
	0	0	6,56	4,37	6,52
6	$-\sqrt{2}$	0	3,09	1,24	3,49
7	0	$\sqrt{2}$	3,56	6,33	3,79
8	$\sqrt{2}$	0	8,61	5,08	7,88
9	0	$-\sqrt{2}$	7,55	1,90	8,05

*(1) Nebulizador concêntrico + câmara ciclônica; (2) Nebulizador ranhura em V + câmara Sturman-Masters; (3) Nebulizador concêntrico + câmara Sturman-Masters

Utilizando nebulizador concêntrico + câmara ciclônica e calculando a razão Mg II / Mg I, foi possível obter o gráfico de efeitos principais apresentado na Figura 2.5a. O gráfico de efeitos principais estima a influência do fator na resposta quando o fator é alterado de um nível a outro. Condições robustas de operação (Mg II / Mg I > 8) foram obtidas sob elevada potência e baixa vazão do gás de nebulização. De acordo com a literatura, tais condições, combinadas com um amplo diâmetro interno do tubo injetor da tocha, devem ser usadas para minimizar efeitos de matriz devido a elementos facilmente ionizáveis, alcalino-terrosos e ácidos minerais.⁴ Os resultados da Tabela 2.6, enfatizados pelo gráfico de Pareto da Figura 2.5b, indicam que a vazão do gás de nebulização é um parâmetro mais importante que a potência aplicada para obtenção de condições robustas de operação. De acordo com Mermet,²² a vazão do gás

de nebulização e o diâmetro interno do tubo central da tocha são os parâmetros mais críticos que afetam as condições do plasma. A velocidade do gás argônio na saída do tubo injetor depende da vazão do gás e do diâmetro interno do injetor, enquanto que a quantidade de aerossol que atinge o plasma depende somente da vazão do gás de nebulização.

TABELA 2.6 Análise de variância (ANOVA) para os resultados da Tabela 2.5.

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Razão-F	Valor-P
<i>Nebulizador concêntrico e câmara ciclônica</i>					
A: potência	$2,5 \cdot 10^1$	1	$2,5 \cdot 10^1$	$1,1 \cdot 10^5$	0,0000
B: vazão	$3,7 \cdot 10^1$	1	$3,7 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^5$	0,0000
AA	$2,6 \cdot 10^{-1}$	1	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^3$	0,0009
AB	$1,6 \cdot 10^{-3}$	1	$1,6 \cdot 10^{-3}$	6,9	0,1201
BB	$7,4 \cdot 10^{-1}$	1	$7,4 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^3$	0,0003
“Lack-of-fit”	5,1	3	1,7	$7,4 \cdot 10^3$	0,0001
Erro puro	$4,7 \cdot 10^{-4}$	2	$2,33 \cdot 10^{-4}$		
Total	$6,8 \cdot 10^1$	10			
<i>Nebulizador com ranhura em V e câmara Sturman-Masters</i>					
A: potência	$1,4 \cdot 10^1$	1	$1,4 \cdot 10^1$	$1,1 \cdot 10^5$	0,0000
B: vazão	$2,2 \cdot 10^1$	1	$2,2 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^5$	0,0000
AA	1,5	1	1,5	$1,1 \cdot 10^4$	0,0001
AB	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^4$	0,0008
BB	$5,2 \cdot 10^{-3}$	1	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^2$	0,0246
“Lack-of-fit”	$3,5 \cdot 10^{-1}$	3	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$8,8 \cdot 10^3$	0,0011
Erro puro	$2,7 \cdot 10^{-4}$	2	$1,3 \cdot 10^{-4}$		
Total	$3,8 \cdot 10^1$	10			
<i>Nebulizador concêntrico + câmara Sturman-Masters</i>					
A: potência	$1,8 \cdot 10^1$	1	$1,8 \cdot 10^1$	$2,6 \cdot 10^4$	0,0000
B: vazão	$3,9 \cdot 10^1$	1	$3,9 \cdot 10^1$	$5,6 \cdot 10^4$	0,0000
AA	$4,7 \cdot 10^{-1}$	1	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^2$	0,0015
AB	$1,3 \cdot 10^{-1}$	1	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^2$	0,0052
BB	$1,6 \cdot 10^{-1}$	1	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^2$	0,0043
“Lack-of-fit”	4,4	3	1,5	$2,1 \cdot 10^3$	0,0005
Erro puro	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2	$7,0 \cdot 10^{-4}$		
Total	$6,2 \cdot 10^1$	10			

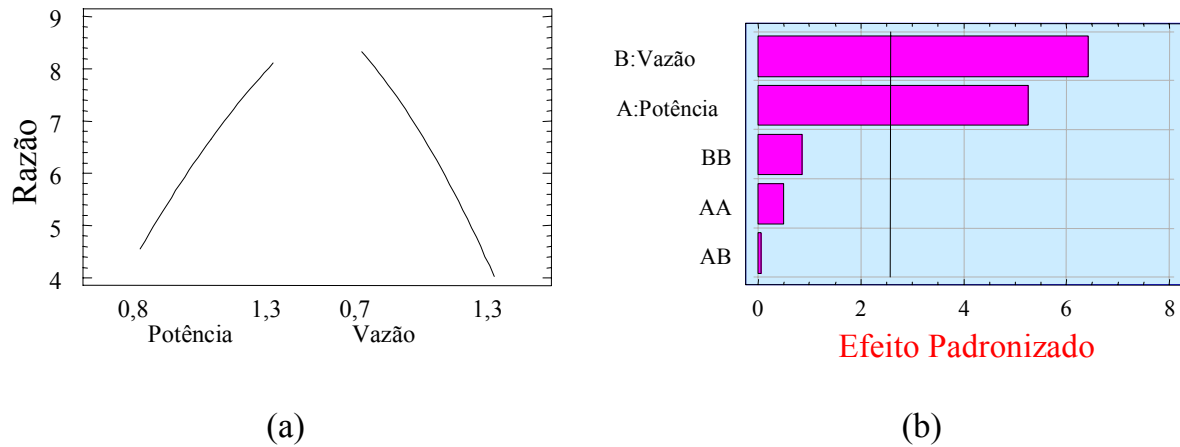


FIGURA 2.5 (a) Gráfico de efeitos principais e (b) gráfico de Pareto obtidos utilizando-se nebulizador concêntrico + câmara ciclônica

Por outro lado, quando o nebulizador com ranhura em V e a câmara de nebulização Sturman-Masters foram utilizados, o gráfico de efeitos principais apresentado na Figura 2.6a indica que maiores razões Mg II / Mg I foram obtidas empregando-se elevadas potência aplicada e vazão do gás de nebulização, contrariando os dados apresentados na literatura e confirmados para o sistema nebulizador concêntrico + câmara de nebulização ciclônica.

Para identificar qual dos componentes do sistema de introdução de amostras foi responsável pelo comportamento observado, o nebulizador concêntrico foi adaptado à câmara Sturman-Masters e o planejamento fatorial foi repetido para esse sistema. Os resultados, na forma de gráfico de efeitos principais, são apresentados na Figura 2.6b e mostraram-se semelhantes aos obtidos com nebulizador concêntrico + câmara ciclônica, ou seja, condições robustas de operação foram obtidas empregando-se elevada potência e baixa vazão do gás de nebulização. Pode-se, portanto, concluir que o nebulizador com ranhura em V foi o maior responsável pelo comportamento anômalo apresentado na Figura 2.6a.

Os gráficos de Pareto obtidos utilizando a câmara Sturman-Masters não estão apresentados. No entanto, o comportamento observado foi similar ao obtido para a câmara ciclônica (Figura 2.5b), sendo a vazão do gás de nebulização o parâmetro mais significativo.

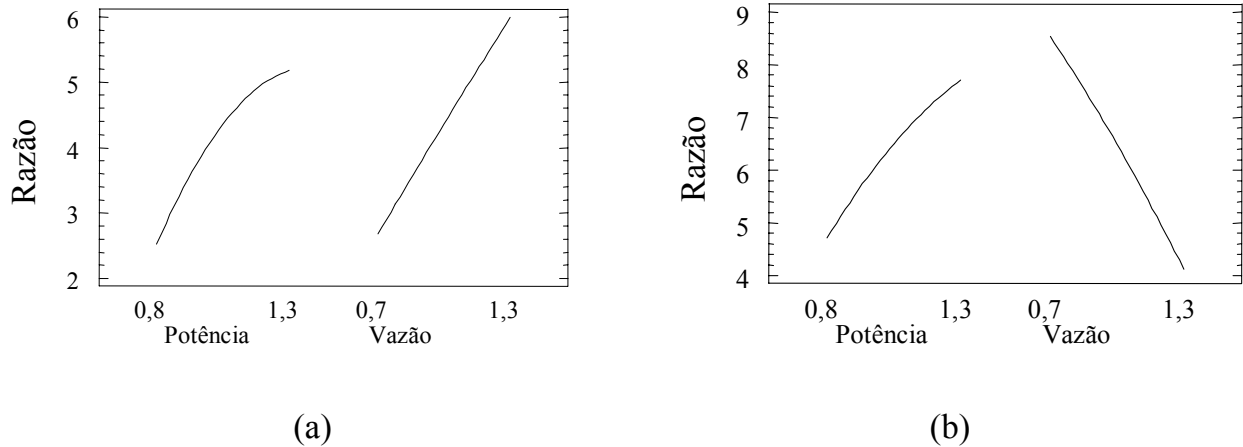
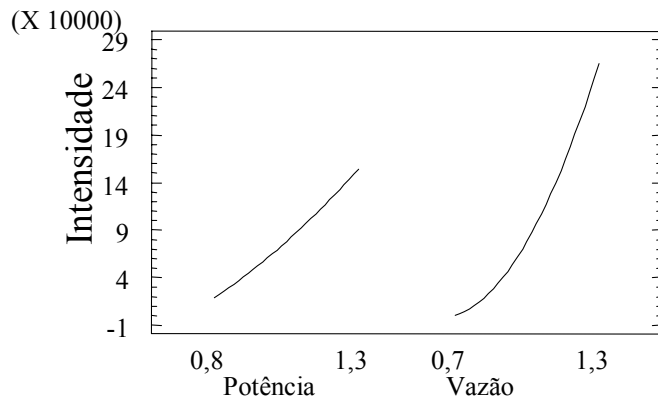
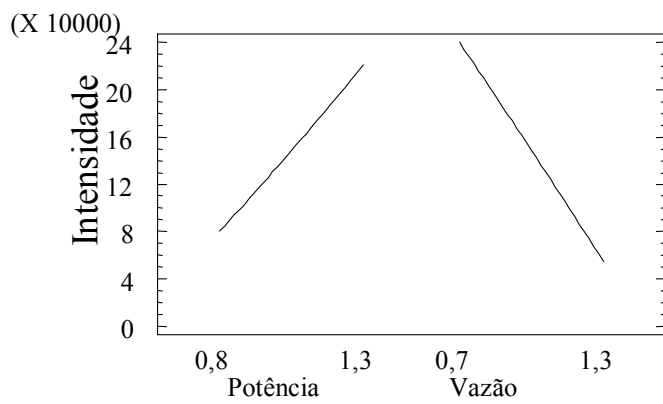


FIGURA 2.6 Gráficos de efeitos principais obtidos utilizando-se câmara Sturman-Masters: (a) nebulizador com ranhura em V; (b) nebulizador concêntrico

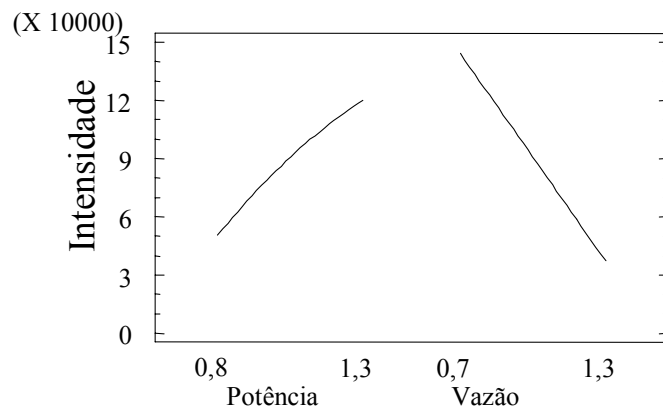
Quando as intensidades de emissão de linhas de Mg II são comparadas em função do sistema de introdução de amostras utilizado, observa-se que a intensidade de emissão foi reduzida quando baixa vazão do gás de nebulização foi utilizado em conjunto com o nebulizador ranhura em V e a câmara Sturman-Masters (Figura 2.7a). As intensidades de emissão de Mg I não são apresentadas. No entanto, o comportamento das linhas atômicas foi semelhante, porém menos pronunciado do que da linha iônica apresentada. As Figuras 2.7b e 2.7c mostram os gráficos de efeitos principais para as intensidades de emissão da linha de Mg II quando o nebulizador concêntrico foi empregado em conjunto com câmaras ciclônica ou Sturman-Masters. Pode-se observar nesses dois últimos casos comportamento semelhante ao descrito na literatura, ou seja, aumento da intensidade de emissão sob baixa vazão do gás de nebulização, confirmando que o comportamento anômalo somente é observado com o uso de nebulizador com ranhura em V.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 2.7 Gráficos de efeitos principais para intensidades de emissão de Mg II. (a) nebulizador com ranhura em V + câmara Sturman-Masters; (b) nebulizador concêntrico + câmara ciclônica; (c) nebulizador concêntrico + câmara Sturman-Masters.

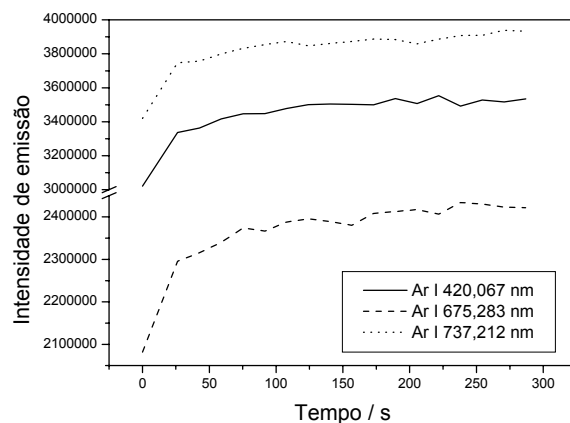
O nebulizador com ranhura em V é uma variação dos nebulizadores do tipo Babington e seu funcionamento básico consiste em inserir a solução ou suspensão em uma superfície contendo um orifício pelo qual um gás sai sob elevada vazão e promove a nebulização da amostra.¹⁰⁶ A principal vantagem desse nebulizador consiste em sua resistência ao entupimento, entretanto, não apresenta geometria adequada para a geração do aerossol, comprovada pela distribuição irregular do tamanho das partículas formadas e baixa eficiência. Para superar a ineficiência, geralmente uma maior vazão de bombeamento da amostra é recomendada.¹⁰⁶

A câmara de nebulização Sturman-Masters é considerada uma câmara ciclônica modificada.¹⁰² Câmaras ciclônicas são conhecidas por exibir maior eficiência de transporte do que as câmaras duplo passo,^{3,107-108} mas a desvantagem consiste na passagem de partículas com maior tamanho.¹⁰⁸ A modificação da câmara Sturman-Masters consiste em um tubo interno que direciona o aerossol à tocha. Se o tubo for removido, a câmara torna-se similar à câmara ciclônica previamente utilizada. O desempenho analítico de uma câmara de nebulização depende criticamente de sua dimensão geométrica para garantir produção adequada do aerossol, distribuição do tamanho de partícula e eficiência de transporte.^{11,103,107,109} Experimentalmente, foi possível demonstrar que, mantendo a potência constante em 1,3 kW e variando a vazão do gás de nebulização de 0,5 para 1,0 L min⁻¹, as razões Mg II / Mg I obtidas foram de 6,8 e 10,4, respectivamente. Tais resultados indicam que condições robustas foram novamente obtidas em vazão do gás de nebulização elevada e confirmam que o nebulizador com ranhura em V é o principal responsável pelo comportamento observado.

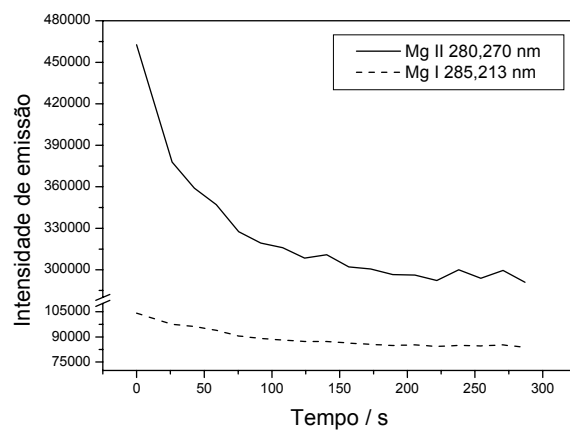
A utilização de baixa vazão do gás de nebulização para o nebulizador com ranhura em V pode levar à formação de gotas maiores do aerossol. Além da maior dificuldade dessas gotas atingirem o plasma, o processo de dessolvatação também é comprometido. Esse problema afeta somente as linhas dos analitos, enquanto que as linhas de argônio, que praticamente não estão envolvidas no processo de nebulização, não são comprometidas.¹¹⁰

Dessa forma, linhas de Ar e Mg foram monitoradas em função do tempo após variação na vazão do gás de nebulização de 1,0 para 0,5 L min⁻¹, utilizando nebulizador com ranhura em V e câmara de nebulização Sturman-Masters. A variação

das intensidades de emissão das linhas avaliadas está apresentada na Figura 2.8. As medidas foram realizadas durante 5 min, sendo que o tempo zero representa o instante em que a vazão do gás de nebulização foi alterada. As intensidades de emissão das linhas de Ar aumentaram quando a vazão do gás de nebulização foi reduzida (Figura 2.8a), enquanto que as intensidades de emissão das linhas de Mg diminuíram na mesma condição (Figura 2.8b). O comportamento observado para as linhas de Ar indica que a temperatura do plasma provavelmente aumentou com a diminuição da vazão do gás de nebulização. Por outro lado, a diminuição da razão Mg II / Mg I está relacionada com a baixa eficiência do nebulizador com ranhura em V em baixa vazão do gás de nebulização. Esses resultados estão consistentes com a eficiência do nebulizador anteriormente discutido.



(a)



(b)

FIGURA 2.8 Variações nas intensidades de emissão de (a) Ar e (b) Mg em função do tempo após alteração da vazão do gás de nebulização de 1,0 para 0,5 L min⁻¹ (potência aplicada constante em 1,3 kW).

Um nebulizador semelhante ao nebulizador com ranhura em V desenvolvido especificamente para ser operado sob vazão reduzida foi investigado na literatura.¹¹¹ Os resultados obtidos sugeriram um aumento na intensidade de emissão e SBR de Mn com o aumento da vazão do gás de nebulização. No entanto, a eficiência observada para esse nebulizador foi considerada reduzida.

Experimentos de recuperação foram realizados utilizando-se o nebulizador com ranhura em V e a câmara Sturman-Masters para confirmar que as condições robustas de operação são mesmo atingidas sob elevada vazão do gás de nebulização. Para tanto, foi analisado material de referência certificado de leite em pó desnatado diluído em meio de CFA-C, utilizando soluções de referência preparadas também em meio de CFA-C. A complexidade da amostra requer condições robustas de operação do ICP OES para uma melhor recuperação dos elementos de interesse.

A Tabela 2.7 apresenta os resultados obtidos em duas condições de operação do ICP OES. Condições robustas foram estabelecidas considerando-se os resultados obtidos no planejamento fatorial e consistiram em 1,3 kW e 0,9 L min⁻¹. Condições não-robustas foram consideradas como sendo 1,0 kW e 0,5 L min⁻¹. A análise da Tabela 2.7 possibilita concluir que condições robustas levaram a melhores recuperações e menores desvios padrão. Condições não-robustas, com exceção de Ca, P e S, levaram a menores recuperações e/ou maiores desvios. Os resultados confirmam que o uso do nebulizador com ranhura em V requer maior vazão do gás de nebulização para obter condições adequadas para o trabalho com matrizes complexas. No entanto, apesar da complexidade da amostra, a análise pode ser realizada por equipamento com configuração axial, desde que operado em condições robustas monitoradas pela razão Mg II / Mg I.

TABELA 2.7 Porcentual de recuperação de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, S e Zn para amostra de leite desnatado diluída em meio de CFA-C. Condição robusta: 1,3 kW e 0,9 L min⁻¹; condição não-robusta: 1,0 kW e 0,5 L min⁻¹ (nebulizador com ranhura em V e câmara Sturman-Masters).

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Condições robustas (%)	Condições não-robustas (%)
Ca	422,673	100 ± 4	94 ± 3
Cu	327,395	101 ± 1	*
Fe	238,204	97 ± 1	*
K	766,491	90 ± 3	88 ± 1
Mg	279,800	107 ± 1	156 ± 2
Na	588,995	96 ± 1	92 ± 1
P	178,222	104 ± 1	105 ± 6
S	180,669	97 ± 1	100 ± 1
Zn	206,200	87 ± 1	54 ± 1

* não foi possível calibrar

A Figura 2.9 compara as razões Mg II / Mg I obtidas anteriormente com o planejamento fatorial em meio de ácido nítrico (Figura 2.9a) e os resultados obtidos em meio de CFA-C (Figura 2.9b); leite desnatado + CFA-C (Figura 2.9c) e leite integral + CFA-C (Figura 2.9c). Para facilitar a visualização, superfícies de resposta são apresentadas, no entanto, deve-se ressaltar que o objetivo do trabalho não foi gerar modelos matemáticos, como discutido anteriormente. Pode-se observar aumento da razão Mg II / Mg I na presença de CFA-C. Além disso, não foi observada alteração significativa da razão Mg II / Mg I na presença da amostra (Figuras 2.9c e 2.9d).

Esses dados confirmam os resultados apresentados por Silva e colaboradores⁸¹ que atribuem o aumento da razão Mg II / Mg I em soluções contendo CFA-C à mudanças ocorridas durante a nebulização da amostra. Provavelmente, o aerossol formado em meio orgânico apresenta menor tamanho de partícula e uma maior quantidade de aerossol atinge o plasma causando um aumento na intensidade de emissão.

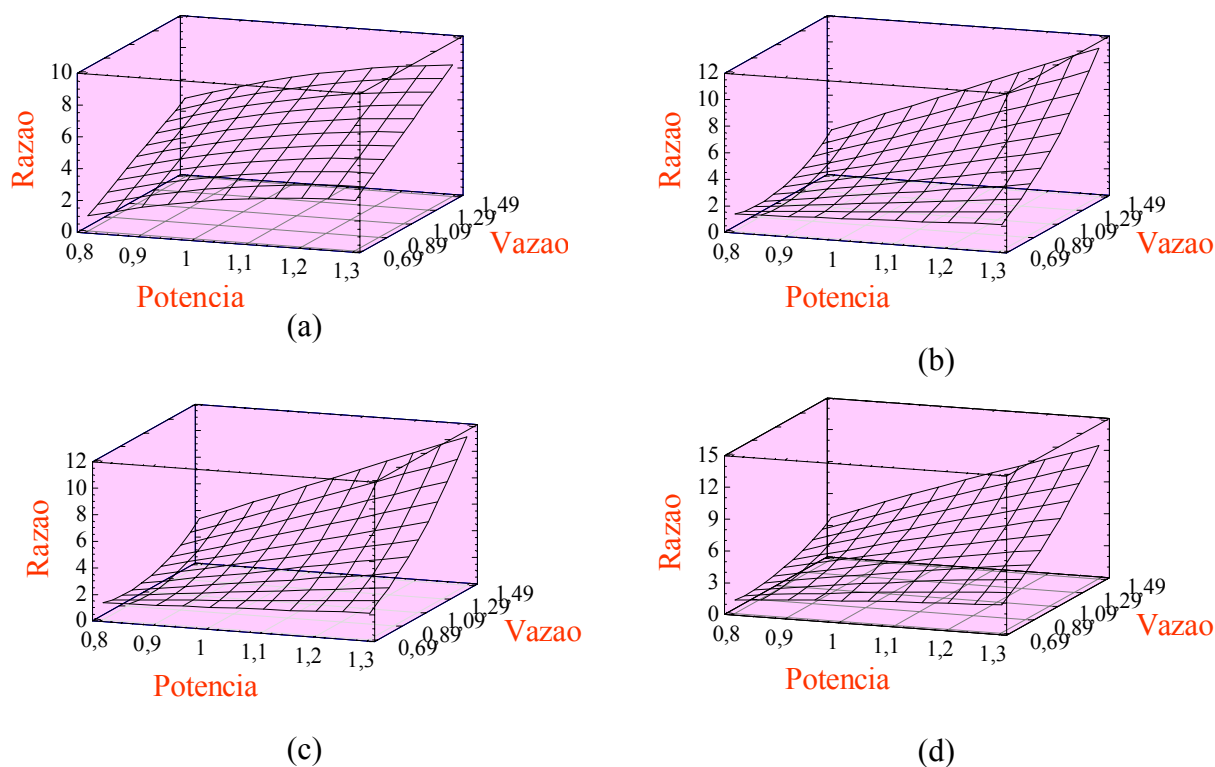


FIGURA 2.9 Razão Mg II / Mg I após realização de planejamento fatorial em estrela. (a) ácido nítrico 0,14 mol L⁻¹; (b) CFA-C 10 % v v⁻¹; (c) leite desnatado + CFA-C 20 % v v⁻¹; (d) leite integral + CFA-C 20% v v⁻¹.

2.3.3 Estudo de razão intensidade de linha iônica / intensidade de linha atômica

O uso de razões de intensidade de emissão de linhas iônica / linha atômica de outros elementos, além do Mg, foram propostas por Dennaud e colaboradores,¹⁴ sendo que as linhas de Cr mostraram-se sensíveis a efeitos de matriz.

Dessa forma, linhas de Cd, Cr, Mg, Ni, Pb e Zn foram avaliadas em meio de HNO₃, CFA-C, leite desnatado + CFA-C e leite integral + CFA-C. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2.10. Em condições robustas de operação (Figura 2.10a), pode-se observar que não houve variação significativa para as razões calculadas, com exceção do Mg que apresentou aumento na razão em meio de CFA-C como destacado anteriormente. Efeitos de matriz devido aos meios mais complexos, representados pela adição de CFA-C, leite desnatado e integral, não se mostraram severos quando as condições robustas foram utilizadas. Por outro lado, em condições não-robustas de operação, somente a razão Zn II / Zn I não foi alterada. As demais razões diminuíram nos meios mais complexos quando comparadas ao HNO₃. Esses

resultados ressaltam a idéia de que a configuração axial não apresenta sérios efeitos de matriz quando condições robustas de operação são aplicadas.

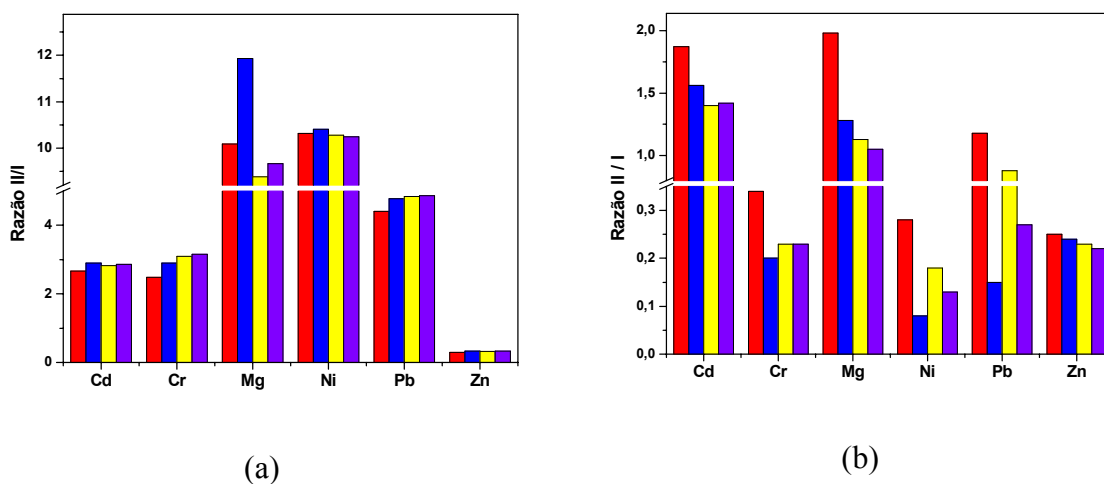


FIGURA 2.10 Razão intensidade de linha iônica / intensidade de linha atômica de Cd, Cr, Mg, Ni, Pb e Zn em meio de (■) ácido nítrico 0,14 mol L⁻¹, (■) CFA-C 10% v v⁻¹, (■) leite desnatado + CFA-C 20% v v⁻¹ e (■) leite integral + CFA-C 20% v v⁻¹. Condições (a) robustas: 1,4 kW e 1,0 L min⁻¹; (b) não-robustas: 0,9 kW e 0,5 L min⁻¹.

A Figura 2.11 compara as razões obtidas em meio de água régia e água régia + Fe. Nesse caso, foi utilizada concentração de 665 mg L⁻¹ de Fe como simulação de meio de digerido de amostra de aço inoxidável. A elevada quantidade de Fe presente nessa amostra pode causar interferências espectrais na análise por ICP OES. Resultados obtidos para análise de aço inoxidável por ICP OES com configuração axial utilizando diversas formas de calibração instrumental são apresentados no Capítulo 5 dessa tese.

Quando condição robusta de operação do ICP OES foi utilizada (Figura 2.11a), observou-se variação nas razões de Mg, Ni e Pb em função do aumento na complexidade do meio devido à adição de Fe. Já em condições não-robustas (Figura 2.11b), observa-se variação em praticamente todas as razões monitoradas, com exceção das razões Cr II / Cr I e Zn II / Zn I que permaneceram constantes.

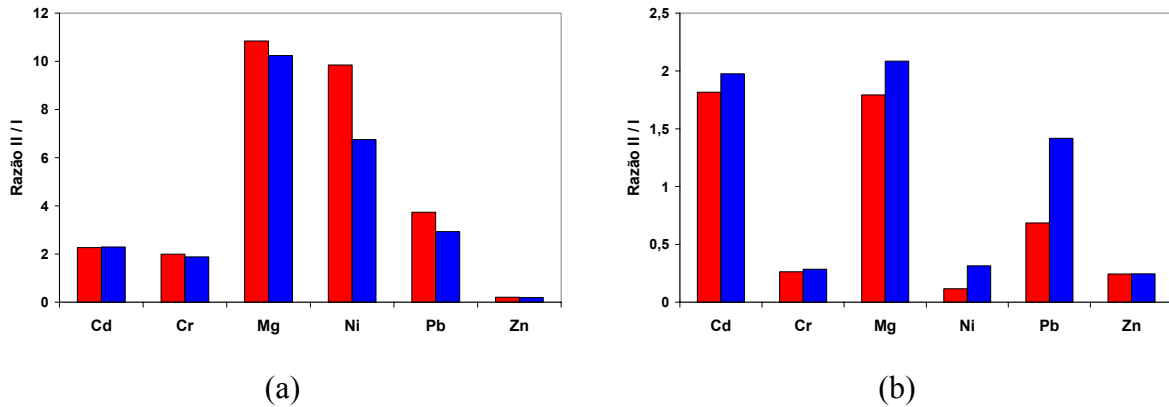


FIGURA 2.11 Razão intensidade de linha iônica / intensidade de linha atômica de Cd, Cr, Mg, Ni, Pb e Zn em meio de (■) água régia 1,2 % v⁻¹, (■) água régia + Fe. Condições (a) robustas: 1,3 kW e 0,9 L min⁻¹; (b) não-robustas: 1,0 kW e 0,5 L min⁻¹.

O elemento mais adequado para monitoramento da robustez do plasma seria aquele que apresentasse maior variação da razão em função da complexidade do meio, *i. e.*, aquele mais sensível às mudanças matriciais. Além disso, seria conveniente que a razão se alterasse de forma significativa quando as condições de operação fossem alteradas. Nesse sentido, Mg, Ni e Pb foram os elementos considerados mais apropriados para diagnóstico do plasma, por apresentarem maior variação das respectivas razões em função dos meios e condições de operação avaliadas nas Figuras 2.10 e 2.11.

Entretanto, quando as energias de excitação são comparadas na Tabela 2.8, observa-se que Ni I e Pb I apresentam energias de excitação maiores que 5. Dennaud e colaboradores¹⁴ citaram que as propriedades de linhas atômicas são modificadas na faixa de 5 a 6 eV devido ao processo de dissociação da água em radicais H e OH cuja energia de ligação é de 5,14 eV. Dessa forma, o Mg I seria mais adequado para avaliar mudanças no comportamento do plasma por apresentar energia de excitação menor que 5. Além disso, valores comparativos da razão Mg II / Mg I foram publicados na literatura para diversos sistemas e os valores teóricos já foram calculados, fazendo dessa razão a mais adequada para diagnóstico.

TABELA 2.8 Energias de excitação (E_{ex}) ou soma das energias (E_{sum}) das linhas utilizadas para o cálculo da razão intensidade de linha iônica / linha atômica.¹⁴

Elemento	Comprimento de onda / nm	E_{ex} ou E_{sum} / eV
Cd I	228,803	5,42
Cr I	357,868	3,46
Mg I	285,213	4,35
Ni I	232,138	5,61
Pb I	217,000	5,71
Zn I	213,857	5,80
Cd II	226,502	14,47
Cr II	267,716	12,92
Mg II	280,270	12,07
Ni II	231,604	14,03
Pb II	220,353	14,79
Zn II	206,200	15,40

* I: linha atômica; II: linha iônica

Quando a razão Mg II / Mg I é avaliada em função da concentração de Mg na solução, obtêm-se os resultados apresentados na Tabela 2.9. Observa-se intensa variação da razão, principalmente em concentrações maiores que 50 mg L⁻¹. Tal comportamento pode estar relacionado a efeitos de auto-absorção em concentrações maiores de Mg, já que as linhas 280 e 285 nm utilizadas para o cálculo da razão são linhas ressonantes, ou seja, requerem maior energia para a transição eletrônica. Outra hipótese para esse comportamento seria a saturação do detector em concentração elevada de Mg.

TABELA 2.9 Variação da razão Mg II / Mg I em função da concentração de Mg em condições robustas (1,3 kW e 0,9 L min⁻¹) e não-robustas (1,0 kW e 0,5 L min⁻¹).

Concentração de Mg (mg L ⁻¹)	Razão Mg II / Mg I	
	Condição robusta	Condição não-robusta
0,1	10	2,1
1	10	2,0
5	9,7	1,8
10	9,4	1,6
50	7,4	1,8
100	5,9	1,9
250	4,3	2,1
500	3,7	2,3
750	3,5	2,4
1000	3,4	2,4

A Figura 2.12 apresenta a curva de calibração para as duas linhas de Mg utilizadas no cálculo da razão e utilizando-se condições robustas de operação. Para facilitar a visualização, são apresentadas as concentrações de Mg até 1000 mg L⁻¹. Pode-se observar que a faixa linear de calibração é estreita para ambas linhas, provavelmente devido aos efeitos de auto-absorção em concentrações maiores que 50 mg L⁻¹. Chausseau e colaboradores³³ observaram que, para linhas ressonantes, o efeito da auto-absorção é maior na configuração axial, principalmente quando elevada vazão do gás de nebulização é utilizada.

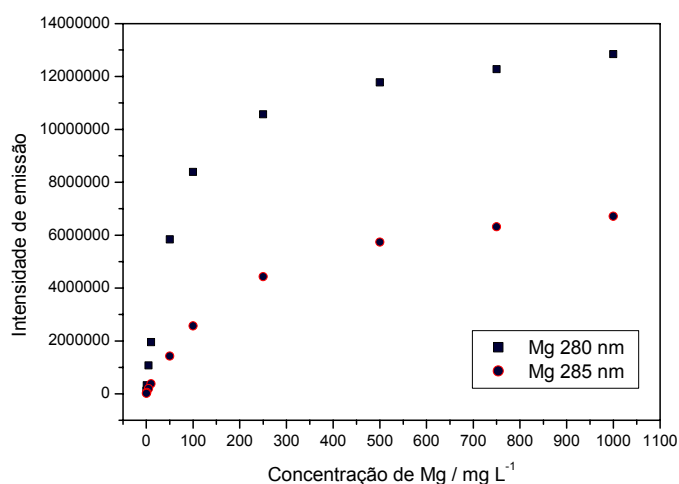


FIGURA 2.12 Curva de calibração para Mg até 1000 mg L⁻¹ utilizando-se condições robustas de operação do ICP OES.

2.3.4 Avaliação da faixa linear de calibração

Resultados conflitantes são reportados na literatura quando faixas lineares de calibração de sistemas axiais e radiais são comparadas. No entanto, Chausseau e colaboradores³³ observaram que o uso de condições robustas de operação possibilitou que o sistema axial fornecesse melhores limites de detecção, efeitos de matriz semelhantes e faixa linear de calibração mais ampla que sistemas radiais. Nesse sentido, a faixa linear de calibração foi investigada nesta etapa do trabalho utilizando-se condições robustas e não-robustas de operação.

Soluções com concentração variando entre 0,1 e 10000 mg L⁻¹ foram analisadas em ambas condições de operação. Soluções com concentrações mais elevadas não foram avaliadas, apesar de não ter sido observada perda de linearidade a 10000 mg L⁻¹ para algumas linhas espectrais. Esses experimentos não foram realizados porque as soluções foram preparadas a partir de sais (geralmente nitratos) e o preparo de soluções muito concentradas geraria um elevado teor de sólidos dissolvidos que poderia interferir na análise.

Os resultados obtidos para a faixa linear de calibração são apresentados na Tabela 2.10. Foi calculado o limite de detecção para cada linha analisada utilizando-se as equações apresentadas no Capítulo 1. Em seguida, foi calculado o limite de determinação quantitativa (LQD) que é arbitrariamente definido como sendo 5 vezes o limite de detecção e expressa a concentração que pode ser determinada com RSD de 10 %.³ Teoricamente, o valor de LQD é o primeiro ponto da curva de calibração. Dessa forma, foram considerados para o cálculo da faixa linear somente os pontos experimentais maiores que LQD. O ponto máximo da curva foi considerado aquele até o qual o coeficiente de correlação linear permanecia maior que 0,9900. A faixa dinâmica linear (linear dynamic range - LDR) é definida como a razão da concentração do analito quando a curva de calibração inclina-se 5% da linearidade com o limite de detecção e não tem unidades (adimensional).¹¹² Os valores de faixa dinâmica linear apresentados na Tabela 2.10 não foram calculados rigorosamente até o valor exato de inclinação da curva de calibração, entretanto podem ser utilizados para comparação entre as condições de operação.

A análise da Tabela 2.10 possibilita verificar que ao menos uma linha de cada elemento estudado apresentou comportamento linear até o valor de concentração máximo avaliado, ou seja, 10000 mg L⁻¹, tanto em condição robusta quanto em condição não-robusta de operação. Esse resultado ressalta a ampla faixa de calibração do ICP OES, facilitando o trabalho do analista já que não há necessidade de excessivas diluições da amostra.

Em condições robustas, os limites de detecção foram geralmente menores. No entanto, o ponto máximo de calibração também foi geralmente menor, provavelmente devido aos efeitos de auto-absorção observados por Chausseau e colaboradores³³ em sistemas axiais operados em condição robusta.

TABELA 2.10 Limites de detecção, limites de determinação quantitativa, região linear de calibração e faixa dinâmica de calibração em condições robustas e não-robustas de operação do ICP OES com configuração axial.

Elemento / Comprimento de onda (nm)	Condição robusta				Condição não-robusta			
	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Região linear (mg L^{-1})	LDR	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Região linear (mg L^{-1})	LDR
Al I 236,705	68	342	1 a 10000	$1 \cdot 10^5$	119	597	1 a 10000	$8 \cdot 10^4$
Al I 237,312	32	161	1 a 5000	$2 \cdot 10^5$	42	209	1 a 10000	$2 \cdot 10^5$
Al I 394,401	8,6	43	0,1 a 2500	$3 \cdot 10^5$	26	129	1 a 2500	$1 \cdot 10^5$
Al I 396,152	6,2	31	0,1 a 1000	$2 \cdot 10^5$	8,0	40	0,1 a 1000	$1 \cdot 10^5$
Co II 228,615	1,2	6,0	0,1 a 750	$6 \cdot 10^5$	2,2	11	0,1 a 10000	$5 \cdot 10^6$
Co II 231,160	1,8	9,0	0,1 a 750	$4 \cdot 10^5$	3,6	18	0,1 a 10000	$3 \cdot 10^6$
Co II 237,863	3,4	17	0,1 a 1000	$3 \cdot 10^5$	3,2	16	0,1 a 10000	$3 \cdot 10^6$
Co II 238,892	2,8	14	0,1 a 1000	$4 \cdot 10^5$	1,2	6,0	0,1 a 10000	$8 \cdot 10^6$
Cu I 223,009	11	55	0,1 a 1000	$9 \cdot 10^4$	16	80	0,1 a 10000	$6 \cdot 10^5$
Cu II 224,700	9,8	49	0,1 a 2500	$3 \cdot 10^5$	16	78	0,1 a 5000	$3 \cdot 10^5$
Cu I 324,754	1,8	9,0	0,1 a 500	$3 \cdot 10^5$	4,0	20	0,1 a 2500	$6 \cdot 10^5$
Cu I 327,395	2,4	12	0,1 a 1000	$4 \cdot 10^5$	4,6	23	0,1 a 10000	$2 \cdot 10^6$
Fe II 259,940	9,0	45	0,1 a 100	$1 \cdot 10^4$	27	133	1 a 10000	$4 \cdot 10^5$
Fe II 261,187	12	60	0,1 a 250	$2 \cdot 10^4$	29	144	1 a 10000	$3 \cdot 10^5$
Fe I 273,358	62	310	1 a 10000	$2 \cdot 10^5$	254	1268	5 a 10000	$4 \cdot 10^4$
Fe I 373,713	41	204	1 a 10000	$2 \cdot 10^5$	99	497	1 a 10000	$1 \cdot 10^5$
K I 344,637	420	2100	5 a 10000	$2 \cdot 10^4$	1965	9826	10 a 10000	$5 \cdot 10^3$
K I 404,721	2425	12126	50 a 10000	$4 \cdot 10^3$	3981	19906	50 a 10000	$3 \cdot 10^3$
K I 766,491	6,4	32	0,1 a 750	$1 \cdot 10^4$	5,6	28	0,1 a 1000	$2 \cdot 10^5$
K I 769,897	4,4	22	0,1 a 1000	$2 \cdot 10^4$	32	162	1 a 1000	$3 \cdot 10^4$
Mg II 279,078	9,2	46	0,1 a 5000	$5 \cdot 10^5$	12	61	0,1 a 1000	$8 \cdot 10^4$
Mg II 279,800	8,0	40	0,1 a 2500	$3 \cdot 10^5$	13	67	0,1 a 1000	$7 \cdot 10^4$
Mg II 280,270	1,8	9,0	0,1 a 50	$3 \cdot 10^4$	1,2	6,0	0,1 a 5000	$4 \cdot 10^6$
Mg I 285,213	1,8	9,0	0,1 a 100	$6 \cdot 10^4$	0,8	4,0	0,1 a 10000	$1 \cdot 10^7$
Mg I 383,829	7,2	36	0,1 a 5000	$7 \cdot 10^4$	26	132	1 a 5000	$2 \cdot 10^5$

TABELA 2.8 Continuação.

Elemento / Comprimento de onda (nm)	Condição robusta				Condição não-robusta			
	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Região linear (mg L^{-1})	LDR	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Região linear (mg L^{-1})	LDR
Na I 330,237	272	1359	5 a 5000	$2 \cdot 10^4$	765	3825	5 a 1000	$1 \cdot 10^3$
Na I 330,298	274	1369	5 a 10000	$4 \cdot 10^4$	531	2655	5 a 1000	$2 \cdot 10^3$
Na I 568,821	562	2808	5 a 10000	$2 \cdot 10^4$	2104	10520	50 a 1000	$5 \cdot 10^2$
Na I 588,995	2,8	14	0,1 a 100	$4 \cdot 10^4$	9,8	49	0,1 a 750	$8 \cdot 10^4$
Zn II 206,200	10	52	0,1 a 250	$2 \cdot 10^4$	4,2	21	0,1 a 5000	$1 \cdot 10^6$
Zn I 213,857	3,4	17	0,1 a 50	$1 \cdot 10^4$	3,8	19	0,1 a 2500	$7 \cdot 10^5$
Zn I 330,258	111	556	1 a 10000	$9 \cdot 10^4$	246	1230	5 a 10000	$4 \cdot 10^4$
Zn I 334,502	29	143	1 a 10000	$3 \cdot 10^5$	115	573	0,1 a 10000	$9 \cdot 10^4$

I: linha atômica; II: linha iônica

Para a maioria dos elementos avaliados, a faixa linear de calibração tendeu a ser pelo menos uma ordem de magnitude maior na condição não-robusta de operação. Provavelmente, a faixa linear é ainda maior nessa condição, já que várias linhas apresentaram comportamento linear até 10000 mg L⁻¹ e concentrações maiores não foram avaliadas.

Entretanto, cabe ressaltar que o uso de ampla faixa de calibração (por exemplo, até 10000 mg L⁻¹) pode acarretar em erros de recuperação de concentrações menores do analito. Esse comportamento pode ser observado na Tabela 2.11, onde são apresentados os valores de recuperação de solução multielementar contendo 5 mg L⁻¹ dos analitos. Duas equações foram consideradas para a calibração: a primeira considera todos os pontos da região linear apresentada na Tabela 2.8, sendo considerados no mínimo seis pontos para a calibração; enquanto que a segunda calibração foi feita com soluções mais diluídas (0,1; 1,0; 5,0 e 10 mg L⁻¹). A calibração até concentrações elevadas impossibilitou a recuperação de solução contendo 5 mg L⁻¹ dos analitos, com exceção do Zn. Já a calibração em faixa mais estreita, até 10 mg L⁻¹, forneceu resultados satisfatórios. Em um gráfico de calibração, as incertezas no eixo x (eixo das concentrações) são 60 % maiores nas extremidades superior e inferior do que a incerteza no centróide da curva de calibração.¹⁷ Dessa forma, utilizando-se faixa mais estreita de calibração, o valor medido encontra-se mais próximo do centróide, garantindo incertezas menores na concentração extrapolada.

TABELA 2.11 Recuperação de solução 5 mg L⁻¹ utilizando calibração com todos os pontos e em faixa reduzida (até 10 mg L⁻¹).

Elemento / Comprimento de onda (nm)	Recuperação (%)	
	Calibração com todos os pontos	Calibração até 10 mg L ⁻¹
Al 396,152	-6212	102
Co 228,615	-263	98
Cu 324,754	-127	99
Fe 239,563	21	102
K 404,721	-432	100
Mg 279,800	-820	103
Na 330,298	-4463	99
Zn 202,548	87	103

2.4 CONCLUSÕES

A razão Mg II / Mg I mostrou-se um parâmetro útil para avaliação das condições de operação do ICP OES com configuração axial. Apesar de razões de intensidade de linha iônica / linha atômica de outros elementos apresentarem variações em função da complexidade da amostra em condições não-robustas de operação, o detalhamento fornecido na literatura e os valores já estabelecidos para a razão Mg II / Mg I fazem com que esse parâmetro se torne mais facilmente aplicável rotineiramente.

O uso de planejamentos fatoriais para avaliação das condições robustas possibilitou a determinação das condições de operação que fornecem maior razão Mg II / Mg I. A principal vantagem do método consiste no reduzido número de experimentos requeridos. Cabe ressaltar a importância da avaliação das condições de operação do equipamento pelo usuário, já que a robustez mostrou-se dependente do sistema de introdução de amostras utilizado. Planilhas fornecidas por alguns fabricantes já possuem planejamentos semelhantes ao proposto para auxiliar o usuário na escolha das condições de operação do equipamento.

No caso do ICP OES com configuração axial avaliado nesse trabalho, as condições robustas de operação (representadas por razão Mg II / Mg I maior que 8) foram obtidas em elevada vazão do gás de nebulização quando o nebulizador com ranhura em V foi utilizado. Essas condições, apesar de discordantes com as condições previamente estabelecidas na literatura, evidenciam a ineficiência de geração do aerossol pelo nebulizador sob baixa vazão do gás de nebulização.

A análise de material de referência certificado de leite em pó desnatado diluído em CFA-C indicou que o uso de condições robustas de operação é imprescindível para gerar resultados satisfatórios na análise de amostras complexas. Tal fato evidencia que sistemas axiais apresentam desempenho comparável a sistemas radiais quando se trata de análise de amostras complexas, apresentando como vantagem os menores limites de detecção.

Deve-se enfatizar, no entanto, que a aplicação de condições robustas de operação causou pequena diminuição na faixa linear de calibração e maior desgaste na fonte de rádio-freqüência e na tocha de quartzo. Cabe ao usuário analisar a razão custo / benefício dependendo da aplicação que deseja e do tipo de amostra analisada.

CAPÍTULO

3

USO DO PROGRAMA "RAPID QUANT FOR AXIAL" PARA
ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE AMOSTRAS BIOLÓGICAS

3.1 INTRODUÇÃO

Geralmente, determinações quantitativas exatas realizadas por ICP OES requerem o preparo de soluções de referência multielementares para calibração instrumental. Por outro lado, em muitas situações práticas nas quais um grande número de amostras precisa ser analisado, o que importa não é a concentração exata de um analito, mas apenas determinar se esse elemento está presente na amostra ou ainda se a concentração desse é maior ou menor que um certo valor. Métodos que possibilitam uma análise qualitativa ou semi-quantitativa das amostras, sem tratamento prévio ou com um tratamento que não demande muito tempo ou material são conhecidos como métodos de *screening*.¹¹³ Adicionalmente, métodos de *screening* que fazem uso de sistemas automáticos em fluxo podem reduzir custos envolvidos na análise, aumentar a versatilidade e a velocidade de emissão de resultados, além de minimizar erros operacionais.¹¹⁴

A maioria dos equipamentos de ICP OES contém planilhas de controle que possibilitam determinações semi-quantitativas. Um espectro de emissão cobrindo ampla região espectral pode ser obtido e uma análise qualitativa pode ser realizada correlacionando-se os sinais de emissão observados com transições conhecidas para uma série de elementos. No entanto, a determinação quantitativa desses elementos requer informações específicas sobre a resposta instrumental. Métodos semi-quantitativos são desenvolvidos para estimar esses resultados para uma ampla gama de elementos com mínimo esforço.¹⁰⁴

Por definição, determinações semi-quantitativas promovem exatidões na faixa de ± 30 a 50% ¹¹⁵ e geralmente requerem a calibração do ICP OES para vários elementos. Essa calibração é então estocada e pode ser re-utilizada posteriormente, até mesmo em instrumentos diferentes (usualmente do mesmo modelo).¹⁰⁴ Para a efetiva aplicação desse método, condições de operação similares devem ser sempre empregadas. Erros devidos a desvios instrumentais, mudanças no ambiente espectral e efeitos de matriz podem ser significativos, mas essa estratégia geralmente proporciona concentrações do analito na ordem de grandeza correta.

Outra estratégia para análises semi-quantitativas, usada com sucesso em ICP-MS, envolve a calibração utilizando uma única solução multielementar de

referência contendo alguns elementos selecionados.^{104,115} A concentração dos elementos na amostra é estimada pela resposta relativa comparada à resposta da solução de referência. Novamente, a técnica pode ser transferida para diferentes equipamentos do mesmo modelo. A exatidão é melhorada pela atualização da resposta instrumental todas as vezes que a solução multielementar é analisada.

Técnicas de regressão linear múltipla e calibração multivariada também foram empregadas para análises semi-quantitativas em ICP OES.¹¹⁶ Ao invés de utilizar um único sinal de emissão para cada elemento, essa técnica considera uma larga janela espectral para cada analito calibrado. Desde que múltiplos elementos emitam nessa janela, os procedimentos de calibração consideram múltiplos efeitos de interferência, resultando em uma exatidão significativamente maior.

O objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar um método semi-quantitativo de análise contido no programa de controle do equipamento para aquisição dos dados. Amostras biológicas digeridas em forno de microondas com cavidade foram analisadas com o intuito de estabelecer um método de *screening* por ICP OES para determinações multielementares.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Instrumentação e programa de controle

O ICP OES com configuração axial utilizado foi previamente descrito no Capítulo 2. As condições de operação utilizadas nesta etapa do trabalho estão apresentadas na Tabela 3.1.

As análises semi-quantitativas foram realizadas utilizando-se a planilha denominada “Rapid Quant for Axial” disponível no equipamento ICP Expert versão 1.2. Essa planilha contém resultados para calibração de 42 elementos (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V, W, Zn e Zr) e foi gerada utilizando-se uma única solução de referência com 5,0 mg L⁻¹ de cada elemento. As linhas de emissão foram selecionadas baseando-se nas respectivas sensibilidades e grau de interferências espectrais. A correção de fundo foi feita utilizando-se equação

polinomial. Os resultados da calibração foram permanentemente estocados na planilha pelo fabricante do equipamento e podem ser utilizados em análises subseqüentes, tornando desnecessário o preparo e uso de curvas de calibração. O equipamento foi previamente estabilizado nas condições de medida, *i.e.* 1,2 kW e 0,9 L min⁻¹, adotando-se o tempo de estabilização descrito no Capítulo 2. É importante ressaltar que o programa não permite alterações nas condições de operação. No entanto, tais condições correspondem às condições robustas de operação do ICP OES com configuração axial quando o nebulizador com ranhura em V é utilizado.

TABELA 3.1 Condições operacionais do ICP OES com configuração axial.

Parâmetro	Condições Instrumentais	
Potência aplicada	1,2 kW (“rapid quant”) 1,3 kW (condição robusta) 1,0 kW (condição não-robusta)	
Vazão do gás de nebulização	0,9 L min ⁻¹ (“rapid quant” e condição robusta) 0,5 L min ⁻¹ (condição não-robusta)	
Nebulizador	Ranhura em V	
Câmara de nebulização	Sturman-Masters	
Linhas de emissão* (nm)	Al I 396,152	Mg II 280,270
	Ca II 317,933	Mn II 257,610
	Cr II 267,716	Na I 589,592
	Cu I 327,395	P I 213,618
	Fe II 259,940	S I 181,972
	K I 766,491	Zn I 213,857

* I: linha atômica; II: linha iônica

A simulação do programa foi realizada utilizando-se uma única solução para calibração do equipamento no modo usual de operação. Nesse caso, as condições robusta e não-robusta de operação do equipamento puderam ser avaliadas e estão descritas na Tabela 3.1.

3.2.2 Soluções

Soluções multielementares contendo 0,1 a 75 mg L⁻¹ de Al, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Na e Zn foram preparadas a partir da diluição de soluções estoque individuais contendo 1000 mg L⁻¹ de cada elemento com água destilada e deionizada e ácido nítrico sub-destilado até uma concentração final de 0,14 mol L⁻¹.

3.2.3 Preparo da amostra

Quatro materiais de referência foram decompostos para avaliar a recuperação utilizando o programa “Rapid Quant for Axial”: folhas de macieira (NIST 1515), fígado bovino (NIST 1577b), folhas de pessegueiro (NIST 1547) e folhas de espinafre (NIST 1570a). A decomposição ácida foi realizada utilizando-se forno de microondas com frascos fechados, equipado com 10 frascos de PFA. Cada material foi decomposto em triplicata. A Tabela 3.2 mostra o programa usado para decomposição de 250 mg de amostra. O procedimento utilizado foi previamente estabelecido para materiais biológicos¹¹⁷ e emprega 2,0 mL de HNO₃ concentrado + 1,0 mL de H₂O₂ 30 % m m⁻¹. Após a decomposição, os digeridos foram diluídos até 25 mL com água destilada e deionizada.

TABELA 3.2 Programa de aquecimento utilizado para decomposição em forno de microondas com cavidade.

Etapa	Potência aplicada (W)	Tempo (min)	Temperatura máxima (°C)
1	250	2,0	120
2	0	3,0	-
3	550	4,0	180
4	650	5,0	240
5	750	5,0	240
6	Ventilação	5,0	-

Além de digerido, o material de referência certificado de leite em pó desnatado foi também analisado diretamente após diluição em meio básico utilizando solução de CFA-C e pH = 8,0 ajustado com HNO₃ concentrado. Massa de 200 mg de amostra foi diluída até volume final de 10 mL com solução de CFA-C 10 % v v⁻¹.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Análise de material de referência certificado

As concentrações equivalentes ao sinal de fundo (BEC) e os limites de detecção (LOD) para todas as linhas de emissão utilizadas nesta parte do trabalho foram calculados e estão mostrados na Tabela 3.3. Os cálculos foram feitos utilizando-se as equações apresentadas no Capítulo 1, após dez medidas da solução do branco analítico e usando os valores de intensidades de referência estocadas na planilha.

TABELA 3.3 Valores de BEC e LOD.

Elemento	BEC (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)
Al	0,878	0,176
Ca	0,220	0,037
Cr	0,172	0,034
Cu	0,421	0,077
Fe	0,103	0,038
K	0,197	0,031
Mg	0,017	0,003
Mn	0,024	0,006
Na	0,447	0,079
P	1,339	0,257
S	0,529	0,216
Zn	0,049	0,012

Os comprimentos de onda selecionados na planilha consistem nos mais sensíveis para cada analito. Interferências espectrais não foram observadas para as amostras analisadas. No entanto, vale ressaltar que possíveis interferências devem ser avaliadas em amostras que contenham elementos em elevadas concentrações.

Após a decomposição no forno de microondas com cavidade, todos os digeridos apresentaram-se incolores. Os resultados obtidos para a amostra de fígado bovino, sem o uso de solução de referência para calibração, estão apresentados na Tabela 3.4. Considerando-se que determinações quantitativas, semi-quantitativas e qualitativas apresentam erros menores que $\pm 30\%$, entre ± 30 e 50% e maiores que $\pm 50\%$,¹¹⁵ respectivamente, a observação da Tabela 3.4 demonstra que a análise de material de referência certificado de fígado bovino pode ser considerada quantitativa

para a maioria dos elementos (Cu, Mg, Mn, P, S e Zn). Somente os resultados obtidos para Fe classificaram-se como semi-quantitativos. Os resultados obtidos para Ca, K e Na não foram apresentados. No entanto, os resultados obtidos foram apenas qualitativos. Os resultados para fígado bovino demonstram que o método proposto é adequado para ser utilizado como procedimento de *screening*, sendo caracterizado por proporcionar resposta rápida. A planilha utilizada possibilita detectar a presença do elemento na amostra e uma determinação no mínimo semi-quantitativa e rápida.

Os resultados para amostras de folhas de macieira (NIST 1515), folhas de pessegueiro (NIST 1547) e folhas de espinafre (NIST 1570a) também são apresentadas na Tabela 3.4. Nessas amostras, a maioria dos elementos pode ser recuperada em níveis semelhantes aos observados para a amostra de fígado bovino. Novamente, resultados qualitativos foram obtidos para Ca, K e Na. Resultados semi-quantitativos foram obtidos para as determinações de Fe em folhas de macieira, Fe e Mg em folhas de pessegueiro e Al em folhas de espinafre. As baixas recuperações observadas para Al e Cu provavelmente devem-se à baixa concentração relativa desses elementos nos digeridos. Os resultados novamente confirmam que a planilha pode ser utilizada para procedimentos de *screening*. Em laboratórios de rotina, o procedimento proposto poderá facilitar análises semi-quantitativas e multielementares rápidas.

Alíquotas de material de referência de leite em pó desnatado foram diluídas em meio de CFA-C e introduzidas em ICP OES sem decomposição. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.5 e podem ser considerados quantitativos. Interferências matriciais devido ao meio contendo amins terciárias não foram consideradas severas. A simples diluição em meio de CFA-C mostrou-se eficiente.

O uso da planilha “Rapid Quant for Axial” foi também avaliado utilizando-se nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica, já que esse sistema foi utilizado pelo fabricante para obtenção dos dados de calibração da planilha. A análise dos digeridos por esse sistema proporcionou resultados similares aos obtidos utilizando-se nebulizador com ranhura em V e câmara de nebulização Sturman-Masters. Portanto, o sistema de introdução de amostras não se mostrou um parâmetro crítico para o procedimento de *screening* proposto.

TABELA 3.4 Análise semi-quantitativa de fígado bovino (NIST 1577b), folhas de macieira (NIST 1515), folhas de pessegueiro (NIST 1547) e folhas de espinafre (NIST 1570a) após digestão em forno de microondas com cavidade.

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)		Erro (%) **
	Determinada *	Certificada	
<i>Fígado bovino</i>			
Al	< 0,176 ^{***}	(3)	-
Cu	194 ± 12	160 ± 8	+21
Fe	121 ± 4	184 ± 15	-34
Mg	554 ± 31	601 ± 28	-8
Mn	10,3 ± 0,5	10,5 ± 1,7	-2
P	10159 ± 536	11000 ± 300	-8
S	7356 ± 214	7850 ± 60	-6
Zn	113 ± 4	127 ± 16	-11
<i>Folhas de macieira</i>			
Al	241 ± 1	286 ± 9	-16
Cr	< 0,034 ^{***}	(0,3)	-
Cu	< 0,077 ^{***}	5,64 ± 0,24	-
Fe	52 ± 8	83 ± 5	-37
Mg	1959 ± 27	2710 ± 80	-28
Mn	53 ± 1	54 ± 3	-2
P	1527 ± 48	1590 ± 110	-4
S	1805 ± 30	(1800)	0
Zn	11,9 ± 0,4	12,5 ± 0,3	-4
<i>Folhas de pessegueiro</i>			
Al	206 ± 9	249 ± 8	-17
Cr	< 0,034 ^{***}	(1)	-
Cu	< 0,077 ^{***}	3,7 ± 0,4	-
Fe	135 ± 20	218 ± 14	-38
Mg	2805 ± 97	4320 ± 80	-35
Mn	93 ± 4	98 ± 3	-5
P	1312 ± 51	1370 ± 70	-4
S	1565 ± 69	(2000)	-22
Zn	16,8 ± 0,7	17,9 ± 0,4	-6
<i>Folhas de espinafre</i>			
Al	171 ± 10	310 ± 11	-45
Cu	15,0 ± 0,9	12,2 ± 0,6	+23
Mg	4329 ± 175	(8900)	-51
Mn	70,2 ± 4,0	75,9 ± 1,9	-8
P	4746 ± 271	5180 ± 110	-8
S	4829 ± 269	(4600)	-5
Zn	71 ± 4	82 ± 3	-13

Nota: () não certificada;

* Análise em triplicata (n = 3); concentração média ± intervalo de confiança (nível de 95%);

** Erro (%) = (concentração encontrada – concentração certificada)/concentração certificada x 100

*** mg L⁻¹

TABELA 3.5 Análise semi-quantitativa de leite em pó desnatado (NIST 1549) após diluição em meio de CFA-C.

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)		Erro (%) **
	Diluição em CFA-C *	Certificado	
Al	< 0,176***	(2)	-
Cu	< 0,077***	0,7 ± 0,1	-
Fe	< 0,038***	1,78 ± 0,1	-
Mg	1187 ± 25	1200 ± 30	-1
Mn	0,3 ± 0,1	0,26 ± 0,06	-3
P	9905 ± 68	10600 ± 200	-7
S	3524 ± 10	3510 ± 50	0
Zn	44,1 ± 1,0	46,1 ± 2,2	-4

Nota: () não certificada;

* Análise em triplicata (n = 3); concentração média ± intervalo de confiança (nível de 95%);

** Erro (%) = (concentração encontrada – concentração certificada)/concentração certificada x 100

*** mg L⁻¹

3.3.2 Simulação da planilha “Rapid Quant for Axial”

A simulação da planilha “Rapid Quant for Axial” foi feita através do preparo de um novo conjunto de dados para calibração utilizando-se um branco analítico e um única solução de referência multielementar (Solução 4, Tabela 3.6). A solução de referência foi medida utilizando o modo convencional de análise no ICP OES e, em seguida, as amostras foram medidas. O padrão multielementar foi preparado em meio de HNO₃ 0,14 mol L⁻¹ e continha 2,0 mg L⁻¹ de Al, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn e 40 mg L⁻¹ de Ca, K, Mg, Na, P e S. Duas condições de operação do ICP OES foram avaliadas: robusta e não-robusta. A condição robusta de operação foi empregada utilizando-se elevadas potência aplicada e vazão do gás de nebulização, como discutido no capítulo anterior. A Tabela 3.6 apresenta os resultados obtidos para quatro soluções sintéticas analisadas contendo diferentes concentrações dos analitos.

De acordo com a Tabela 3.6, a simulação da planilha foi eficiente para análise de *screening* das amostras. As recuperações obtidas utilizando condições robustas de operação foram tipicamente maiores que aquelas obtidas utilizando-se condições não-robustas. Em condições robustas as intensidades de emissão foram maiores, gerando recuperações também maiores. No entanto, quando o enfoque da análise é um procedimento de *screening*, ambas condições de operação podem ser

utilizadas. Novamente, os elementos presentes em baixas concentrações nas amostras analisadas (Al, Cr) apresentaram maiores erros, especialmente na condição não-robusta de operação.

TABELA 3.6 Percentuais de recuperação para Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S e Zn utilizando condições robusta (1,3 kW e 0,9 L min⁻¹) e não-robusta (1,0 kW e 0,5 L min⁻¹) utilizando somente uma solução de referência para calibração.

Elemento	Recuperação (%)			
	Solução 1	Solução 2	Solução 3	Solução 4
Condição Robusta				
Al	109	104	104	101
Ca	149	114	110	102
Cr	100	101	103	103
Cu	104	100	104	101
Fe	140	119	111	101
K	112	101	102	102
Mg	147	133	123	101
Mn	110	105	107	102
Na	93	90	100	102
P	127	108	107	104
S	130	111	107	102
Zn	120	109	108	103
Condição não-robusta				
Al	353	252	135	96
Ca	133	51	75	100
Cr	502	206	147	123
Cu	113	99	93	101
Fe	110	105	134	77
K	98	84	90	102
Mg	79	72	84	99
Mn	72	71	82	93
Na	76	74	86	99
P	62	91	94	97
S	68	84	92	98
Zn	89	95	99	98

Nota: Solução 1: 0,25 mg L⁻¹ e 5,0 mg L⁻¹, Solução 2: 0,50 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹, Solução 3: 1,0 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹, Solução 4: 2,0 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹, contendo Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn e Ca, K, Mg, Na, P, S, respectivamente.

3.4 CONCLUSÕES

A planilha “Rapid Quant for Axial” proporcionou um procedimento simples para determinações simultâneas e multielementares em amostras biológicas, minimizando o tempo requerido para análise. O uso de soluções de referência para calibração não foi necessário, já que dados de calibração estão estocados na planilha. O método proposto mostrou-se uma alternativa atraente para análises de *screening*. No entanto, cabe ao analista avaliar a ocorrência de efeitos de matriz em amostras não avaliadas neste trabalho antes do uso da planilha para análises semi-quantitativas.

A simulação da planilha baseando-se no preparo de uma única solução de referência para calibração pode ser aplicada utilizando condições robustas e não-robustas de operação quando o analito de interesse não se encontra na planilha original de calibração fornecida pelo fabricante ou quando a concentração do analito for muito elevada.

CAPÍTULO

4

ANÁLISE DE BEBIDAS ALCOÓLICAS

4.1 INTRODUÇÃO

A determinação de elementos inorgânicos em bebidas alcoólicas pode fornecer uma série de informações úteis, tais como a procedência, as condições e o ano de produção, as características da matéria-prima e a variedade da bebida, especialmente quando as informações obtidas são combinadas com tratamentos quimiométricos para análise dos resultados.¹¹⁸ No caso do vinho, um aumento na concentração de Al, Cu, Fe, Si e Zn pode alterar a turbidez ou o sabor da bebida, dando um sabor amargo ou metálico.¹¹⁹ Dessa forma, um bom programa de controle de qualidade deve incluir a determinação de constituintes inorgânicos.

Geralmente, a maioria das amostras introduzidas em ICP OES está diluída em meio ácido. No entanto, em algumas situações, a introdução de solventes orgânicos pode ser viável e desejável. Por exemplo, quando a extração por solvente é requerida para remover o analito de uma matriz complexa, quando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é acoplada ao ICP,¹²⁰⁻¹²¹ ou ainda para análise de amostras diluídas em meio orgânico.¹²²

A análise direta de amostras orgânicas por ICP OES, diluídas ou não em solventes orgânicos compatíveis, freqüentemente enfrenta alguns problemas práticos, tais como a dificuldade de encontrar condições de operação estáveis para o ICP e a seleção de um sistema de introdução de amostras adequado, que não seja deteriorado pelo solvente orgânico e garanta introdução de amostra reprodutível.¹²³ Efeitos matriciais não-espectrais também podem ocorrer e incluem efeitos causados pela viscosidade e tensão superficial durante a nebulização e conseqüente variação do sinal analítico. Por outro lado, os efeitos de matriz espectrais podem ser observados durante a introdução de solventes orgânicos, mas podem ser minimizados através do uso de gases mistos para a formação do plasma, tais como misturas de Ar-O₂. A adição de oxigênio aos gases de formação do plasma, intermediário e de nebulização de um plasma radial possibilitou a análise de metais e não-metais (Cl e P) em amostras de biodiesel diluídas em querosene, diminuindo o sinal de fundo espectral e aumentando o SBR.¹²²

Procedimento semelhante foi proposto para a determinação de não metais (Cl, Br, I, N e S) em amostras de óleo diluídas em querosene. Foi utilizado um

ICP OES com configuração radial e linhas espectrais na região de 130-190 nm. Pequenas quantidades de oxigênio foram adicionadas ao gás de formação do plasma para evitar a deposição de carbono no tubo central da tocha.⁹⁶

Microemulsões preparadas utilizando propanol como co-solvente e água também foram introduzidas em ICP OES com configuração radial para determinação de metais em amostras de óleo previamente diluídas em xileno.¹²⁴ Oxigênio foi introduzido ao gás de nebulização. Brenner e colaboradores¹²⁵ compararam o uso de Ar e Ar+O₂ em ICP OES radial para a determinação de Pb em emulsões de gasolina preparadas utilizando Tetralin e Triton X-100. Os resultados indicaram que, em geral, a adição de oxigênio ao plasma não é necessária para esse tipo de emulsão. Sob condições convencionais de operação, a razão Mg II / Mg I indicou que o desempenho foi similar ao observado em aerossóis aquosos.

A tolerância do ICP OES ao solvente orgânico depende das condições instrumentais aplicadas.^{3,126} Elevada vazão de introdução do solvente tende a resfriar o plasma. Para solventes altamente voláteis, o plasma pode até mesmo ser extinto. Resultados indicam que o ICP OES radial apresenta tolerância decrescente ao solvente à medida que sua taxa de evaporação aumenta.¹²⁶ Em geral, o aumento da potência de rádio-freqüência produz um aumento correspondente na tolerância do ICP OES ao solvente orgânico. Comportamento semelhante do plasma foi observado quando a vazão do gás de nebulização foi aumentada. Tal fato ocorre devido ao aumento na velocidade do aerossol que entra no plasma. Como pode ser esperado, maior tolerância foi observada para misturas de solventes orgânicos e aquosos em comparação ao solvente orgânico puro. No entanto, gás auxiliar não foi requerido quando soluções alcoólicas foram nebulizadas. Os limites de detecção obtidos foram comparáveis àqueles de soluções aquosas, sendo que somente em alguns casos foi observada redução de intensidade de linha iônica devido ao resfriamento do plasma com solventes mais voláteis.¹²⁶

A análise de vinhos por ICP OES é geralmente realizada após extensos métodos de preparo da amostra para remoção dos compostos orgânicos. A decomposição clássica em frascos abertos é geralmente utilizada.^{119,127} No entanto, o preparo da amostra é freqüentemente a etapa que demanda maior tempo, requer a adição de reagentes concentrados e é susceptível a contaminações e erros. Uma

alternativa para a análise de vinhos é o pré-tratamento com radiação UV com adição de H_2O_2 .^{128,129} O método proposto proporcionou resultados mais precisos em comparação à decomposição em forno de microondas com cavidade utilizando HNO_3 e H_2O_2 . No entanto, o tempo de decomposição quando radiação UV foi utilizada foi maior (cerca de 1h).

A introdução direta de etanol em ICP OES aumenta a concentração de hidrogênio no plasma, a densidade eletrônica e as temperaturas de excitação, causando aumento das intensidades de emissão da maioria dos elementos, particularmente quando elevada vazão do gás de nebulização é usada.¹³⁰

A introdução direta de soluções etanólicas foi avaliada em um plasma induzido por microondas (MIP) utilizando mistura de gases N_2+O_2 .¹³¹ Os autores observaram elevada tolerância do plasma ao etanol, até mesmo quando solução contendo 80 % v v⁻¹ de etanol foi introduzida.

Thiel & Danzer¹³² demonstraram que vinhos brancos puderam ser analisados diretamente em ICP OES sem nenhum tratamento prévio das amostras. Os resultados obtidos utilizando método espectrofotométrico e medidas diretas em dois equipamentos de ICP OES (um deles com configuração axial e o outro com configuração radial) foram similares. A análise direta do vinho foi feita utilizando curvas de calibração contendo etanol para compensar diferenças nas intensidades de emissão devido a mudanças na viscosidade das soluções orgânicas durante a nebulização. Todos os resultados foram concordantes, no entanto, o uso de ICP OES possibilitou maior rapidez na análise, já que a decomposição da amostra não foi necessária. O uso da configuração axial do ICP OES foi possível, apesar de poucas aplicações dessa configuração para análise direta de amostras em meio orgânico serem citadas na literatura.

Assim, o objetivo desta etapa do trabalho foi o desenvolvimento de um procedimento para análise direta de bebidas alcoólicas por ICP OES com configuração axial, sem ou com mínima diluição da amostra. Os efeitos da introdução de soluções contendo elevada concentração alcoólica foram avaliados através da análise de amostras de cachaça que contêm aproximadamente 40 % v v⁻¹ de etanol. Amostras de vinho contendo aproximadamente 11 % v v⁻¹ de etanol também foram analisadas.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Instrumentação

A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros operacionais utilizados para o estudo com soluções alcoólicas em ICP OES. As demais características do equipamento foram apresentadas no Capítulo 2. É importante ressaltar que valores menores de potência ou vazão do gás de nebulização não foram utilizados porque sob tais condições o plasma se extinguiu quando soluções alcoólicas eram introduzidas. No entanto, as condições utilizadas consistem em condições robustas de operação para o sistema nebulizador com ranhura em V e câmara Sturman-Masters, como mostrado anteriormente.

TABELA 4.1 Parâmetros instrumentais do ICP OES com configuração axial para a análise de bebidas alcoólicas.

Parâmetro	Condições instrumentais	
Potência aplicada	1,3 kW	
Vazão do gás de nebulização	0,9 L min ⁻¹	
Nebulizador	Ranhura em V	
Câmara de nebulização	Sturman-Masters	
Linhas de emissão* (nm)	Al I 396,152	K I 766,491
	Al I 167,019	K I 769,897
	As I 228,803	Mg II 279,800
	Ba II 493,408	Mg II 280,270
	Ba II 455,403	Mg I 285,211
	Ca I 422,673	Mn II 257,610
	Ca II 317,933	Mn II 259,372
	Ca II 396,847	Na I 588,995
	Cd II 214,493	P I 213,618
	Co II 236,379	S I 182,562
	Cr II 205,560	Si I 251,611
	Cu II 213,598	Si I 288,158
	Cu I 223,009	Sn 189,927
	Cu II 224,700	Sn II 283,998
	Fe II 238,204	Zn II 202,548
	Fe II 259,940	Zn II 213,857

*I: linha iônica; II: linha atômica

4.2.2 Soluções

Soluções multielementares de calibração contendo Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sn e Zn foram preparadas após adequada diluição de soluções estoque individuais contendo 1000 mg L^{-1} de cada elemento com água destilada e desionizada e etanol absoluto até concentração alcoólica final similar à concentração das bebidas analisadas, *i. e.*, $11 \% \text{ v v}^{-1}$ de etanol para análise de vinho e $40 \% \text{ v v}^{-1}$ para cachaça. O meio mais adequado para calibração foi avaliado usando soluções multielementares preparadas em meio de HNO_3 $1 \% \text{ v v}^{-1}$ e etanol 25 e $50 \% \text{ v v}^{-1}$. O uso de Sc como padrão interno na concentração de 1 mg L^{-1} foi avaliado.

4.2.3 Procedimento

Quatro amostras de cachaça (teores alcoólicos de $40 \% \text{ v v}^{-1}$) e cinco amostras de vinho (teores alcoólicos próximos a $11 \% \text{ v v}^{-1}$) foram adquiridas no comércio local. As amostras de vinho consistiam em dois vinhos tinto secos, um vinho tinto suave e dois vinhos branco secos.

Volumes de 40 mL de cada amostra de vinho foram diluídos com água destilada e deionizada até 50 mL previamente às análises. Nenhuma etapa de pré-tratamento foi utilizada. Experimentos de recuperação foram feitos após adição de 0,5 (Adição 1 – A1) ou $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Adição 2 - A2) de Al, Ba, Cu, Sn e Zn; 1,5 (A1) ou $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ (A2) de Fe, Mn e Na; 10 (A1) ou 20 mg L^{-1} (A2) de Ca, P, Si e Mg; 50 (A1) ou 100 mg L^{-1} (A2) de S. Os teores adicionados de cada elemento foram escolhidos proporcionalmente aos respectivos teores determinados utilizando-se o programa “Rapid Quant for Axial”. É importante ressaltar que os resultados obtidos com o uso do programa foram interpretados de forma qualitativa, já que se pressupõe o uso da planilha para soluções em meio ácido. A calibração foi feita utilizando-se soluções preparadas em meio de etanol $11 \% \text{ v v}^{-1}$.

Amostras de cachaça foram analisadas diretamente, sem diluição ou pré-tratamento. Para os experimentos de recuperação, Ca, Cu, Fe, K e Mg foram adicionados a um volume de 50 mL de cada amostra. A adição 1 (A1) refere-se a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cada elemento e a adição 2 (A2) refere-se a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cada elemento.

Os elementos determinados também foram selecionados após análise das amostras utilizando-se o programa “Rapid Quant for Axial”. A calibração foi feita utilizando-se soluções preparadas em meio de etanol 40 % v v⁻¹.

4.2.4 Limites de detecção

Soluções contendo 5 mg L⁻¹ de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sn e Zn e 50 mg L⁻¹ de Na e K em meios ácido e etanólico foram medidas. Dez medidas das soluções de branco nos diferentes meios de calibração (ácido, etanol 11 % v v⁻¹ e etanol 40 % v v⁻¹) foram efetuadas. Os parâmetros SBR, BEC e LOD foram determinados como descritos anteriormente no Capítulo 1.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A introdução de solução contendo etanol no plasma produziu uma intensa banda de emissão de C₂ de coloração verde. A elevada quantidade de compostos orgânicos introduzida não extinguiu o plasma provavelmente devido à elevada potência aplicada de rádio-freqüência. A vazão de bombeamento da amostra utilizada (0,8 mL min⁻¹) foi menor do que a vazão limite de bombeamento para etanol (2,5 mL min⁻¹) proposta por Boorn e Browner¹²⁶ utilizando nebulizador de fluxo cruzado, apesar de neste trabalho ter sido utilizado nebulizador com ranhura em V. A vazão limite de bombeamento é definida como a vazão de solvente que pode ser introduzida, durante um período de 1 h, sem causar apreciável deposição de carbono na superfície interna da tocha. A elevada vazão do gás de nebulização necessária para garantir condições robustas de operação quando o sistema nebulizador ranhura em V e câmara de nebulização Sturman-Masters é utilizado aumenta a velocidade do aerossol que atinge o plasma, superando problemas de instabilidade. A elevada potência aplicada também facilita o trabalho com soluções contendo elevada concentração de etanol. Por outro lado, foi possível observar gradual deposição de carbono no tubo central da tocha no cone da interface pré-óptica. Apesar do posicionamento horizontal da tocha, pelo menos 8 h de operação contínua do equipamento em análises de rotina podem ser utilizadas sem nenhum efeito adverso causado pela transferência de

radiação para o sistema óptico ou extinção do plasma. Entretanto, após o uso, recomenda-se a remoção da tocha e limpeza da mesma utilizando-se solução de água régia.

A razão Mg II / Mg I foi determinada para avaliar a robustez do plasma durante a análise. Os valores obtidos foram de 9,2; 10 e 8,1 para HNO₃ 1 % v v⁻¹; etanol 25 % v v⁻¹ e etanol 50 % v v⁻¹, respectivamente. Tais resultados indicam condições robustas de operação do plasma mesmo em meio etanólico para o sistema de introdução utilizado. É importante ressaltar que o fator de correção de 1,8 foi utilizado no cálculo da razão.

Os resultados obtidos para as calibrações em meios aquoso e etanólico utilizando soluções multielementares estão apresentados na Tabela 4.2 e indicam que o coeficiente angular da curva de calibração linear tende a diminuir na presença de etanol, diminuindo portanto a sensibilidade das medidas em meio alcoólico. Além disso, mudanças no coeficiente angular entre os meios podem indicar a ocorrência de efeitos de matriz, provavelmente causados pela alteração da viscosidade da solução devido à presença do etanol. O coeficiente de correlação linear também variou em função do meio analisado, o que pode ser um indicativo de interferências espectrais devido à maior complexidade do sinal de fundo no meio alcoólico.

Todos os resultados apresentados na Tabela 4.2 foram obtidos utilizando correção de fundo instrumental. Quando o corretor de fundo foi desligado, um aumento na intensidade de emissão foi observado em meio alcoólico para a maioria dos analitos, como previamente descrito por McCrindle e Rademeyer.¹³⁰ No entanto, aumento na intensidade de emissão do sinal de fundo foi observado para a maioria dos comprimentos de onda em meio de etanol, causando portanto uma diminuição da intensidade de emissão líquida do analito. O aumento do sinal de fundo provavelmente está relacionado à formação de bandas moleculares devido à presença de compostos orgânicos.

Os coeficientes lineares apresentados na Tabela 4.2 foram maiores que 0,99 e indicam que as curvas de calibração podem ser utilizadas para aplicações analíticas. As exceções são Co e K em meio de etanol 25 % v v⁻¹ e As e Cd em etanol 50 % v v⁻¹, que apresentaram valores de coeficiente de correlação linear menores. Entretanto, o comportamento observado para Co e K não foi concordante em função

da concentração do etanol, indicando uma provável variação randômica. Por outro lado, As e Cd são elementos susceptíveis a interferências espectrais em ICP OES e podem ter sido afetados pelo aumento do sinal de fundo observado em soluções com elevada concentração de etanol.

A diminuição da intensidade de emissão de linhas de Ar na presença de etanol é apresentada na Figura 4.1, na qual as linhas de emissão do Ar são mostradas em função do tempo quando soluções aquosa e etanólica são nebulizadas. O comportamento observado indica que provavelmente tenha ocorrido resfriamento do plasma devido à presença de etanol, embora efeitos de transporte no processo de nebulização não possam ser descartados.

Os resultados de recuperação de uma solução multielementar contendo 1 mg L^{-1} dos elementos apresentados na Tabela 4.2 utilizando os dados de calibração em diversos meios estão apresentados na Tabela 4.3. Os destaques em negrito indicam os melhores valores obtidos para o respectivo meio de calibração. Como esperado, recuperações melhores foram obtidas quando a calibração foi feita em meio semelhante ao meio da amostra. O uso de um único padrão interno pode não compensar os efeitos de interferência para todas as linhas investigadas. A seleção de um ou mais padrões internos deve ser criteriosamente avaliada em função das energias das linhas dos analitos e supostos padrões. Entretanto, o uso de Sc como padrão interno não alterou significativamente os resultados obtidos, de forma que a análise das bebidas foi realizada sem nenhum padrão interno para correção. Pode-se supor que, com o sistema de introdução utilizado, os efeitos de transporte devido à presença de etanol foram corrigidos pela calibração em meio similar ao meio da amostra.

TABELA 4.2 Resultados da calibração em meio de HNO₃ 1 % v v⁻¹, etanol 25 % v v⁻¹ e etanol 50 % v v⁻¹.Faixa de calibração: 0-10 mg L⁻¹.

Elemento	HNO ₃			Etanol 25% v v ⁻¹			Etanol 50% v v ⁻¹		
	Coefficiente angular	Coefficiente linear	Coefficiente de correlação linear	Coefficiente angular	Coefficiente linear	Coefficiente de correlação linear	Coefficiente angular	Coefficiente linear	Coefficiente de correlação linear
Al	23795	508	0,9997	19813	2837	0,9995	19981	2684	0,9997
As	13433	304	0,9993	10610	432	0,9995	9261	-882	0,8294
Ca	20797	594	0,9997	17276	433	0,9993	12657	368	0,9988
Cd	14122	350	0,9994	12814	262	0,9994	8284	-1046	0,8194
Co	4962	97	0,9998	5209	-850	0,6708	2863	102	0,9983
Cr	4627	162	0,9984	4144	-95	0,9994	3168	-148	0,9977
Cu	3732	72	0,9998	2891	284	0,9991	2568	267	0,9995
Fe	6958	340	0,9982	5657	126	0,9994	4221	90	0,9987
K	38919	-449	0,9968	44314	-8175	0,9445	46800	-1986	0,9942
Mg	2700	63	0,9998	1257	17	0,9980	756	19	0,9978
Mn	170313	3179	0,9995	143952	3993	0,9989	114823	1798	0,9997
Na	241841	4939	0,9998	233455	10755	0,9997	247584	26419	0,9995
P	700	-1	0,9993	1000	-92	0,9989	766	-166	0,9932
Pb	430	63	0,9998	383	54	0,9990	380	-7	0,9933
Zn	11763	265	0,9996	12060	-15	0,9992	6959	-39	0,9998

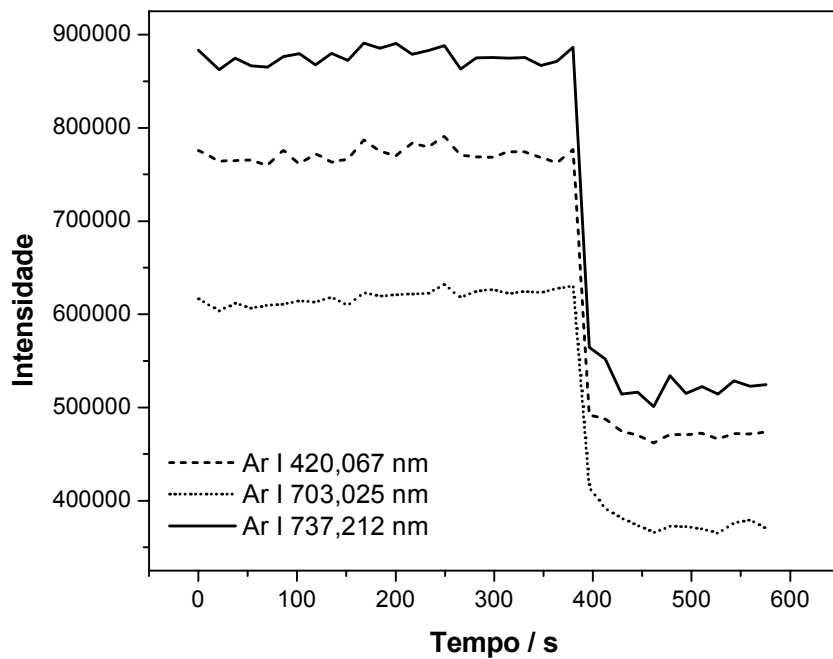


FIGURA 4.1 Intensidades de emissão de linhas de argônio em função do tempo em solução de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ aspirada durante 400 s e em solução de etanol 11 % v v⁻¹ (após 400 s).

TABELA 4.3 Percentagens de recuperação de solução multielementar contendo 1 mg L^{-1} e utilizando soluções de calibração preparadas em diferentes meios: HNO_3 1 % v v⁻¹; etanol 25 % v v⁻¹ e etanol 50 % v v⁻¹. Efeito da adição de solução 1 mg L^{-1} de Sc como padrão interno.

		Recuperação / %													
Meio de calibração	Meio da solução 1 mg L^{-1}	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Zn
HNO ₃	HNO ₃	97	98	101	98	97	101	98	94	96	95	96	99	98	96
	Etanol 25 %	91	79	88	92	79	84	80	75	96	48	84	105	127	102
	Etanol 50 %	90	68	60	57	57	62	73	60	107	26	66	105	92	56
HNO ₃ (1 mg L ⁻¹ Sc)	HNO ₃	99	100	104	101	99	104	100	96	99	97	99	101	100	98
	Etanol 25 %	116	100	112	118	101	107	102	96	123	60	107	133	-	130
	Etanol 50 %	129	97	85	82	82	88	104	87	-	37	94	-	130	79
Etanol 25 %	HNO ₃	108	123	130	114	127	126	120	136	95	202	119	98	83	101
	Etanol 25 %	97	98	106	102	97	99	96	94	94	102	97	105	98	101
	Etanol 50 %	94	81	69	60	68	69	84	72	103	54	74	103	70	51
Etanol 25 % (1 mg L ⁻¹ Sc)	HNO ₃	74	88	93	82	92	91	84	97	69	147	85	70	62	73
	Etanol 25 %	102	102	110	106	101	103	100	97	98	106	101	109	102	105
	Etanol 50 %	115	98	83	71	81	82	102	86	125	64	89	125	82	61
Etanol 50 %	HNO ₃	115	149	187	184	185	176	143	182	87	361	159	94	115	183
	Etanol 25 %	104	121	158	171	146	145	117	139	87	182	134	99	146	193
	Etanol 50 %	102	102	107	104	104	105	104	111	97	104	105	100	112	103
Etanol 50 % (1 mg L ⁻¹ Sc)	HNO ₃	66	92	116	115	114	112	85	113	56	226	98	54	80	114
	Etanol 25 %	82	99	129	141	119	120	94	114	73	149	109	79	124	158
	Etanol 50 %	93	95	98	97	96	97	95	102	91	96	96	91	106	95

Os resultados dos experimentos de adição e recuperação em amostras de cachaça utilizando calibração em meio de etanol 40 % v v⁻¹ estão apresentadas na Tabela 4.4. Cabe ressaltar que os analitos foram introduzidos na forma inorgânica e podem não corresponder exatamente à forma química que se encontram na amostra. As recuperações corresponderam a aproximadamente 100%, exceto para Fe cujas recuperações foram em geral superiores a 110%.

TABELA 4.4 Percentagens de recuperação de Ca, Cu, Fe, K e Mg nas amostras de cachaça.

Amostra	Adição*	Recuperação / %									
		Ca 396	Ca 422	Cu 223	Cu 224	Fe 238	Fe 259	K 766	K 169	Mg 279	Mg 280
1	A1	96	113	105	107	121	119	98	96	107	117
	A2	102	95	100	95	112	111	89	88	95	107
2	A1	100	103	103	100	114	113	90	89	109	113
	A2	100	102	102	99	115	114	87	86	106	114
3	A1	91	107	104	100	113	111	101	100	100	105
	A2	92	107	108	109	115	112	101	100	107	110
4	A1	89	110	101	98	116	114	100	99	89	100
	A2	88	107	102	100	115	113	99	98	89	100

* A1: 0,5 mg L⁻¹ Ca, Cu, Fe, K e Mg.

A2: 1,0 mg L⁻¹ Ca, Cu, Fe, K e Mg.

As amostras de cachaça foram analisadas sem nenhum pré-tratamento ou diluição. A calibração foi feita utilizando-se solução 40 % v v⁻¹ de etanol, ou seja, concentração alcoólica semelhante ao teor alcoólico das bebidas. Os resultados obtidos para Ca, Cu, Fe, K, e Mg estão apresentados na Tabela 4.5. É importante ressaltar que a concentração de cobre em cachaça é controlada pela legislação brasileira¹³³ e deve ser menor que 5 mg L⁻¹. Todas as amostras analisadas apresentaram concentração de Cu abaixo do limite máximo estabelecido.

TABELA 4.5 Teores médios e desvios padrão para Ca, Cu, Fe, K e Mg determinados nas amostras de cachaça (n = 3).

Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Ca	2,10 ± 0,06	0,627 ± 0,006	2,49 ± 0,04	6,15 ± 0,01
Cu	2,23 ± 0,10	3,16 ± 0,03	1,15 ± 0,06	1,72 ± 0,02
Fe	0,267 ± 0,020	0,336 ± 0,008	0,0067 ± 0,0013	0,045 ± 0,002
K	0,793 ± 0,001	0,533 ± 0,002	1,81 ± 0,01	1,66 ± 0,01
Mg	0,493 ± 0,026	0,163 ± 0,012	0,287 ± 0,023	2,33 ± 0,06

Os resultados dos experimentos de adição e recuperação de analitos em amostras de vinho estão apresentadas na Tabela 4.6. Podem ser observadas recuperações piores para as amostras de vinho quando comparadas à cachaça. As recuperações de Ba, Cu e Na foram baixas. Provavelmente, a matriz mais complexa do vinho afetou a análise e a calibração por si só não compensou os efeitos de matriz. Os desvios máximos de recuperação observados na análise do vinho foram de -38 % e +16 % respectivamente para Ba e Sn. Tais desvios são considerados elevados para análise de amostras nutricionais. Nesse caso, o método das adições de padrão poderia ser avaliado como forma de corrigir as interferências.

As concentrações dos elementos analisados nas amostras de vinho estão apresentadas na Tabela 4.7. Os teores de Al, Ca, Cu, Fe e Zn foram maiores que aqueles reportados por Lara e colaboradores¹³⁴ em vinhos argentinos digeridos em meio ácido provavelmente devido à diferenças no solo e/ou processamento das amostras. Cádmio, Cr, Ni e Pb estavam abaixo dos respectivos limites de detecção em todas as amostras analisadas. Potássio não foi determinado porque é adicionado como antioxidante na forma de metabissulfito.

TABELA 4.6 Percentuais de recuperação dos elementos nas amostras de vinho.

Amostra*	Adição**	Recuperação / %																					
		Al 167	Al 396	Ba 455	Ba 493	Ca 422	Cu 213	Cu 324	Fe 238	Fe 259	Mg 279	Mg 280	Mn 257	Mn 259	Na 589	P 177	S 182	Si 251	Si 288	Sn 189	Sn 283	Zn 202	Zn 213
1	A1	97	104	91	91	97	91	100	99	98	98	99	93	92	82	98	100	103	101	116	109	93	97
	A2	93	98	85	85	96	85	94	99	98	97	97	87	88	72	89	104	104	102	115	114	88	92
2	A1	98	100	96	97	98	89	101	99	100	102	101	94	94	83	99	100	105	103	107	93	93	97
	A2	95	99	88	87	92	86	99	97	97	98	98	87	90	72	93	110	103	101	112	112	88	92
3	A1	88	96	83	79	98	83	94	93	94	98	98	89	89	78	98	96	98	97	93	96	86	89
	A2	85	93	62	65	96	77	90	92	93	95	97	82	83	68	86	111	97	96	97	102	81	86
4	A1	100	101	91	92	99	90	102	100	102	100	100	95	94	82	97	98	106	103	103	109	93	96
	A2	94	98	84	83	97	87	99	97	98	97	98	88	90	71	90	107	105	102	109	110	85	89
5	A1	95	99	85	86	97	77	88	96	97	97	98	91	91	80	97	101	101	100	92	90	87	90
	A2	91	96	81	78	96	83	97	96	95	95	97	87	89	69	86	111	100	99	104	107	85	89

* Amostras 1 e 2: vinho tinto seco; Amostra 3: vinho tinto suave; Amostras 4 e 5: vinho branco seco.

** Adição 1: 0,5 mg L⁻¹ Al, Ba, Cu, Sn e Zn + 1,5 mg L⁻¹ Fe, Mn e Na + 10 mg L⁻¹ Ca, P, Si e Mg + 50 mg L⁻¹ S.

Adição 2: 1 mg L⁻¹ Al, Ba, Cu, Sn e Zn + 3 mg L⁻¹ Fe, Mn e Na + 20 mg L⁻¹ Ca, P, Si e Mg + 100 mg L⁻¹ S.

TABELA 4.7 Teores médios e desvios padrão para Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sn e Zn determinados nas amostras de vinho (n = 3).

Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)				
	Amostra 1 *	Amostra 2 *	Amostra 3 *	Amostra 4 *	Amostra 5 *
Al	0,149 ± 0,001	0,302 ± 0,001	0,342 ± 0,003	0,383 ± 0,005	0,651 ± 0,005
Ba	0,286 ± 0,003	0,243 ± 0,006	0,411 ± 0,002	0,302 ± 0,004	0,220 ± 0,002
Ca	93,4 ± 0,6	104 ± 1	87,4 ± 0,3	85,4 ± 0,1	87,0 ± 0,1
Cu	0,147 ± 0,018	0,127 ± 0,005	0,200 ± 0,001	0,176 ± 0,012	0,096 ± 0,002
Fe	6,24 ± 0,04	2,79 ± 0,01	1,90 ± 0,01	1,50 ± 0,01	1,46 ± 0,01
Mg	73,2 ± 0,9	85,4 ± 0,1	61,0 ± 0,7	53,1 ± 0,6	63,5 ± 0,5
Mn	1,27 ± 0,01	1,56 ± 0,01	1,62 ± 0,01	1,27 ± 0,01	1,96 ± 0,01
Na	0,195 ± 0,001	0,132 ± 0,001	0,260 ± 0,002	0,295 ± 0,003	0,449 ± 0,001
P	79,8 ± 0,6	79,6 ± 0,3	60,1 ± 0,2	70,0 ± 0,5	65,9 ± 0,1
S	98,9 ± 0,1	121 ± 1	128 ± 3	123 ± 2	130 ± 2
Si	8,73 ± 0,04	8,31 ± 0,01	16,2 ± 0,1	7,51 ± 0,03	10,4 ± 0,1
Sn	0,119 ± 0,037	0,175 ± 0,021	0,172 ± 0,044	0,131 ± 0,030	0,179 ± 0,010
Zn	0,336 ± 0,001	0,532 ± 0,001	0,393 ± 0,001	0,471 ± 0,001	0,347 ± 0,001

* Amostras 1 e 2: vinho tinto seco; Amostra 3: vinho tinto suave; Amostras 4 e 5: vinho branco seco.

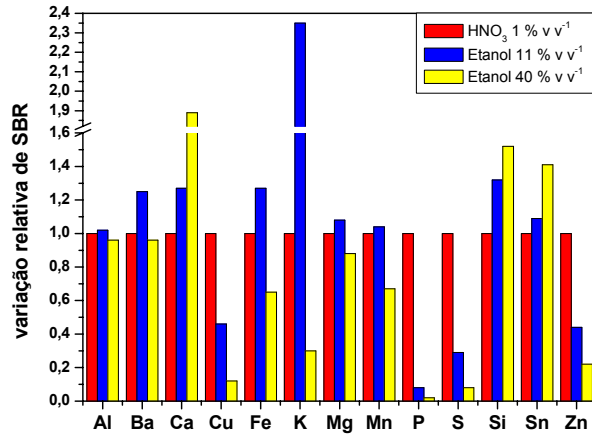
A Figura 4.2 mostra o comportamento observado para SBR, BEC e LOD dos elementos analisados nas amostras de vinho e cachaça em função do meio. Para melhor comparação, foram calculados valores relativos considerando os valores obtidos em meio ácido como unitários. Observa-se que SBR (Figura 4.2a) variou intensamente em função do elemento e do meio, sendo que para Al praticamente não houve variação, enquanto que para Ca, Si e Sn foi observado aumento e para Cu, P, S e Zn diminuição de SBR à medida que a concentração de etanol aumentou na solução. Para outros elementos (Ba, Fe, K, Mg e Mn) foi observado aumento de SBR em meio de etanol 11 % v v⁻¹ e diminuição em etanol 40 % v v⁻¹. Dessa forma, um comportamento geral de SBR nos diversos meios não pode ser concluído.

Por outro lado, o comportamento observado para BEC (Figura 4.2b) mostrou-se mais homogêneo. Para a maioria dos elementos, BEC não variou significativamente em função do meio, com exceção de Cu, P, S e Zn que mostraram aumento de BEC em meio etanólico, conseqüente da diminuição do SBR.

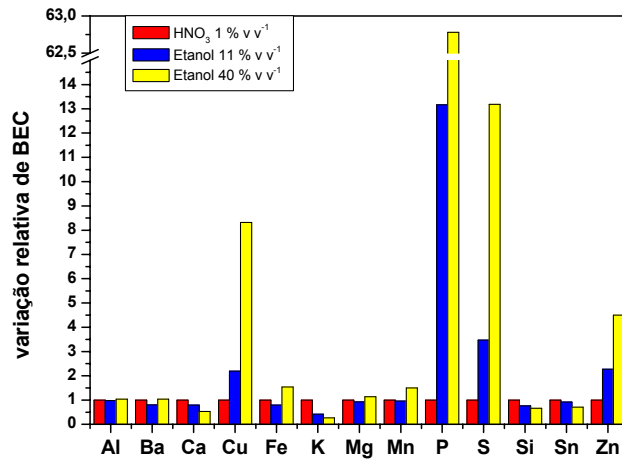
Em relação ao LOD, pode-se afirmar que foram degradados em meio etanólico (Figura 4.2c), principalmente na presença de 40 % v v⁻¹ de etanol. Para Cu, P, S e Zn, a degradação do LOD pode ser atribuída ao aumento de BEC. Para os demais elementos, o aumento do LOD deveu-se ao aumento de RSD das medidas do branco analítico. A Tabela 4.8 apresenta os valores de LOD obtidos.

TABELA 4.8 Limites de detecção (LOD) obtidos em meios ácido e etanólico.

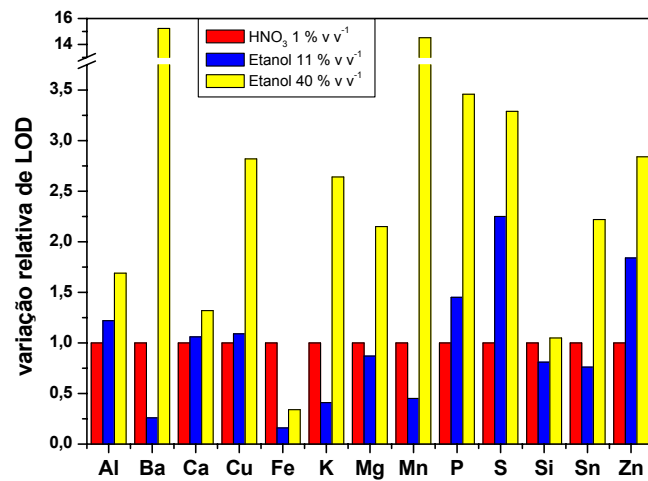
Elemento / Comprimento de onda	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	HNO ₃	Etanol 11% v v ⁻¹	Etanol 40% v v ⁻¹
Al 396,152	21	25	32
Ba 493,408	1,5	0,39	23
Ca 422,673	5,0	5,3	6,6
Cu 213,598	14	16	41
Fe 238,204	20	3,2	6,6
K 766,491	32	34	1,1
Mg 279,800	31	27	66
Mn 259,372	1,1	0,51	16
Na 589,592	14	10	17
P 177,434	562	813	1945
S 182,562	698	1568	2301
Si 288,158	24	19	25
Sn 283,998	26	20	58
Zn 213,857	4,5	8,3	13



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.2 Variações relativas de (a) SBR, (b) BEC e (c) LOD em função do meio.

4.4 CONCLUSÕES

A introdução direta de soluções alcoólicas em um ICP OES com configuração axial foi realizada com sucesso utilizando as condições robustas de operação obtidas com o sistema de introdução de amostras composto por nebulizador com ranhura em V e câmara de nebulização Sturman-Masters, ou seja, utilizando valores elevados para a potência aplicada e para a vazão do gás de nebulização.

As recuperações mostraram-se viáveis utilizando soluções de referência preparadas em concentração alcoólica semelhante ao meio contendo os analitos, ou seja, a compatibilização da matriz foi imprescindível para correção dos efeitos de transporte.

A análise direta de bebidas alcoólicas, sem ou com mínima diluição da amostra, foi realizada sem o uso de padrão interno. Entretanto, desvios maiores que 10 % foram observados na recuperação de alguns elementos, principalmente em amostras de vinho. Provavelmente, efeitos de matriz devido aos compostos orgânicos da amostra foram atuantes e não puderam ser corrigidos. Outra hipótese para os desvios dos valores de recuperação obtidos seria a diferença na forma química dos compostos da matriz em relação aos compostos inorgânicos usados nos experimentos de adição e recuperação que acarretaria variações na atomização e/ou excitação dos analitos. No entanto, apesar da literatura não citar com frequência a análise direta de bebidas alcoólicas, resultados no mínimo semi-quantitativos puderam ser obtidos com o uso de ICP OES com configuração axial operado em condições robustas.

CAPÍTULO

5

ANÁLISE DE AÇO INOXIDÁVEL

5.1 INTRODUÇÃO

O aço é um dos materiais mais utilizados pelo ser humano é constituído por uma liga de Fe contendo geralmente de 0,05 a 2,0 % de C. O aço inoxidável contém entre 4 a 10 % de Cr, o que o torna mais resistente à oxidação e corrosão devido à formação de uma película finíssima de óxido de Cr sobre a superfície do aço, impermeável e insolúvel nos meios corrosivos usuais. Os aços que apresentam Ni em sua composição são denominados austeníticos e têm sua resistência aumentada. A presença de Ni aumenta também a ductilidade, a resistência mecânica à quente e a soldabilidade do material.¹³⁵

O conhecimento da composição química do aço é importante para sua classificação e para determinação de impurezas. No entanto, a presença dos compostos majoritários como Fe, Cr e Ni, pode causar interferências na análise por ICP OES. Geralmente, a compatibilização de matriz é recomendada para evitar interferências de Fe na análise de aço.³ Nos casos em que a composição da matriz não é totalmente conhecida, recomenda-se utilizar o método das adições de padrão para superar as interferências. No entanto, esse método requer maior tempo de análise e maior quantidade de amostra.

Na revisão de Brenner & Zander⁶ é citado um método para determinação de B, P e S em amostras de aço de baixa liga por ICP OES com configuração axial. A decomposição da amostra foi feita em meio de Br, HNO₃, HF e HCl e os limites de detecção foram de 5 a 10 vezes melhores em comparação à configuração radial.

Alguns trabalhos foram citados no Capítulo 1 (Tabela 1.1) a respeito da análise de metais ou sais de metais utilizando ICP OES com configuração axial. Nitreto e dióxido de titânio foram analisados na forma de suspensões^{45,46} ou digerido em forno de microondas com cavidade.⁵¹ Para análise de ferro de alta pureza foi necessário precipitar o excesso de ferro ou compatibilizar a matriz para obtenção de resultados satisfatórios devido à complexidade da matriz.⁴⁷ Já a análise de cobre eletrolítico foi realizada com sucesso por ICP OES com configuração axial.⁴⁸ Os autores obtiveram resultados semelhantes utilizando calibração em meio aquoso e compatibilização de matriz, apesar da configuração axial ser citada em alguns trabalhos como sendo mais suscetível a efeitos matriciais.

O objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar o ICP OES com configuração axial para análise de aço austenítico, verificando a ocorrência de efeitos de matriz que afetassem a recuperação dos analitos. Amostra de material de referência certificado de aço austenítico foi digerida em chapa de aquecimento e a análise foi realizada utilizando-se diversas formas de calibração.

5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.2.1 Decomposição do aço

Uma massa de 500 mg de material de referência certificado de aço inoxidável 361 (IPT 24A) foi pesada em triplicata e digerida em banho de areia utilizando-se 6 mL de água régia. Após completa decomposição da amostra, a solução resultante foi diluída com água destilada e deionizada até volume de 50 mL e utilizada para determinação de P e S. Para os demais elementos determinados, a solução foi ainda diluída 10 vezes. Soluções do branco analítico contendo somente os reagentes utilizados foram preparadas simultaneamente à amostra.

5.2.2 Preparo das soluções de calibração

Para determinação de Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, S, Si e P foram utilizadas quatro formas de calibração, como apresentado na Tabela 5.1.

TABELA 5.1 Formas de calibração utilizadas para análise de aço inoxidável.

Calibração	Meio de preparo das soluções
I	Água régia (branco analítico)
II	Água régia + Fe
III	Água régia + Fe + Cr + Ni
IV	Método das adições de padrão

Na calibração II foi adicionada concentração de Fe proporcional à concentração de Fe da amostra (665 mg L^{-1}) e na calibração III foram adicionados Cr,

Fe e Ni nas concentrações respectivas de 174, 665 e 111 mg L⁻¹ visando a compatibilização da matriz. O método das adições de padrão foi implementado na calibração IV e foram adicionadas à amostra as concentrações indicadas na Tabela 5.2 em cada ponto de calibração.

TABELA 5.2 Concentrações utilizadas no método das adições de padrão.

Solução de calibração	Concentração adicionada	Fator de diluição
Amostra	-	10
Amostra + Adição 1	2 mg L ⁻¹ Cu, Mn, Mo e Si	10
Amostra + Adição 2	4 mg L ⁻¹ Cu, Mn, Mo e Si	10
Amostra + Adição 3	8 mg L ⁻¹ Cu, Mn, Mo e Si	10
Amostra + Adição 4	12 mg L ⁻¹ Cu, Mn, Mo e Si	10
Amostra	-	-
Amostra + Adição 1	0,5 mg L ⁻¹ P e S	-
Amostra + Adição 2	1 mg L ⁻¹ P e S	-
Amostra + Adição 3	1,5 mg L ⁻¹ P e S	-
Amostra + Adição 4	2 mg L ⁻¹ P e S	-

5.2.3 Instrumentação

A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros operacionais do ICP OES com configuração axial utilizados para a análise do aço austenítico, bem como os comprimentos de onda empregados. Foram escolhidos no mínimo os cinco comprimentos de onda mais sensíveis para cada elemento para avaliar quais deles seriam mais susceptíveis a efeitos matriciais. Cabe ressaltar que as condições de operação do ICP OES empregadas consistem nas condições robustas propostas anteriormente para o sistema de introdução de amostras composto pelo nebulizador com ranhura em V e câmara Sturman-Masters. Não foram investigadas condições não-robustas de operação nesta parte do trabalho porque, devido à complexidade da matriz da amostra e levando em consideração os resultados anteriores para essa condição, os resultados provavelmente não seriam satisfatórios.

TABELA 5.3 Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração axial.

Parâmetro	Condições operacionais		
Potência aplicada	1,3 kW		
Vazão do gás de nebulização	0,9 L min ⁻¹		
Nebulizador	Ranhura em V		
Câmara de nebulização	Sturman-Masters		
Linhas de emissão* (nm)	Cr I 205,560	Mn II 294,921	P I 185,878
	Cr I 206,158	Mo II 201,512	P I 213,618
	Cr I 206,550	Mo II 202,032	P I 214,917
	Cr I 267,716	Mo II 203,846	S I 178,165
	Cr I 276,653	Mo II 204,598	S I 180,669
	Cu II 213,598	Mo II 281,615	S I 181,972
	Cu I 223,009	Ni II 216,555	S I 182,562
	Cu II 224,700	Ni II 221,648	S I 189,965
	Cu I 324,754	Ni II 227,021	S I 191,406
	Cu I 327,395	Ni II 230,299	Si I 185,005
	Mn II 257,610	Ni II 231,604	Si I 250,690
	Mn II 259,372	P I 177,434	Si I 251,611
	Mn II 260,568	P I 178,222	Si I 252,851
	Mn II 293,931	P I 178,703	Si I 288,158

I: linhas atômicas; II: linhas iônicas.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O material de referência certificado de aço austenítico utilizado no trabalho foi facilmente decomposto na chapa de aquecimento empregando água régia. As soluções para calibração I, II e III foram analisadas por ICP OES. A Figura 5.1 apresenta as intensidades de emissão obtidas para as soluções de branco analítico nos respectivos comprimentos de onda para as determinações de Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, S e Si e nos diferentes meios. Observa-se aumento dos sinais de emissão das soluções de branco nos meios contendo Fe e mistura de Cr + Fe + Ni em comparação ao meio contendo somente água régia (barras vermelhas nos gráficos), exceto para os comprimentos de onda relativos à determinação de Mo, cujas intensidades de emissão diminuíram com a compatibilização da matriz. Algumas intensidades de emissão em comprimentos de onda para determinação de Si apresentaram valores negativos devido à correção do fundo instrumental. Entretanto, quando as intensidades de emissão dos elementos foram observadas para a solução de referência mais diluída (Figura 5.2) nota-se que a variação dos sinais foi menos significativa em comparação ao branco

analítico. Ou seja, apesar da intensa variação dos sinais de emissão do branco analítico, os sinais de emissão dos elementos não foram afetados na mesma proporção.

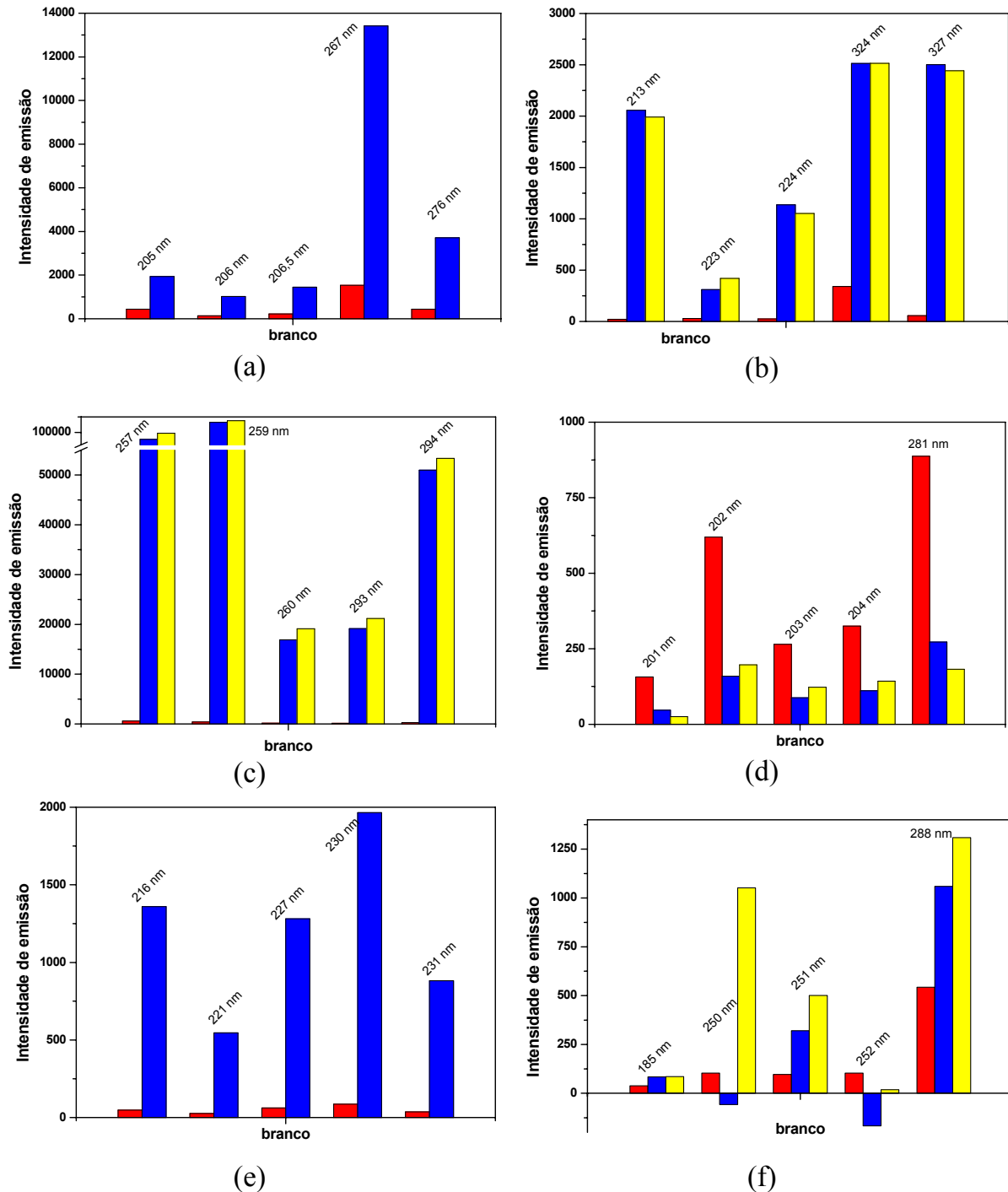
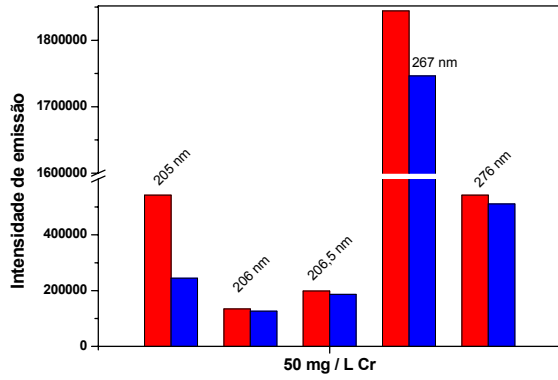
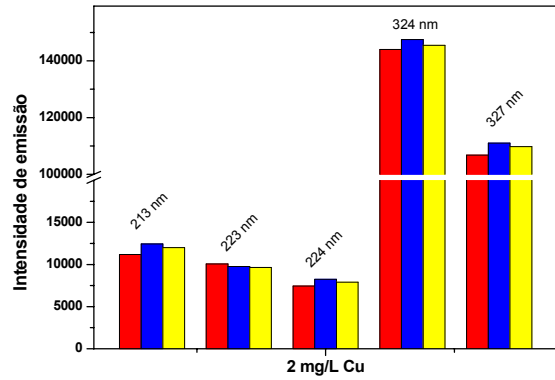


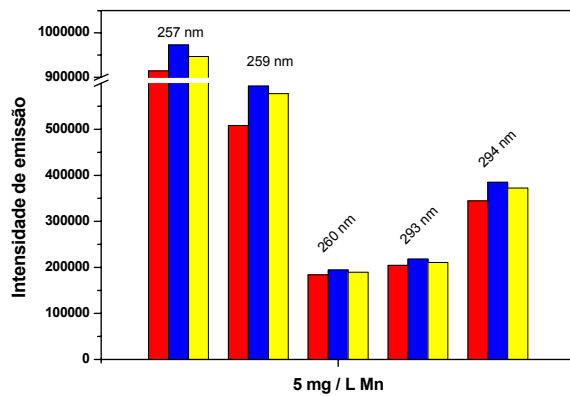
FIGURA 5.1 Intensidades de emissão do branco analítico nos comprimentos de onda respectivos às determinações de (a) Cr, (b) Cu, (c) Mn, (d) Mo, (e) Ni e (f) Si em meio de (■) água régia 1,2 % v v⁻¹, (■) água régia 1,2 % v v⁻¹ + Fe, (■) água régia 1,2 % v v⁻¹ + Fe + Cr + Ni.



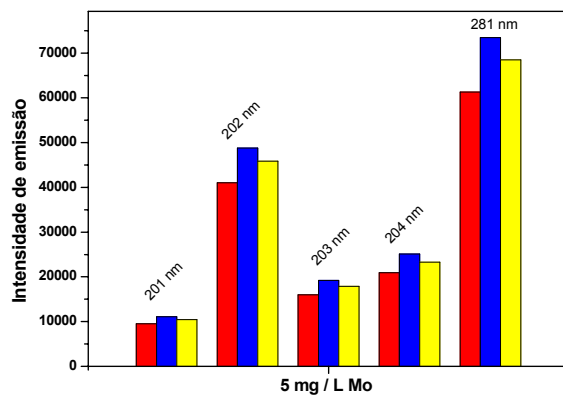
(a)



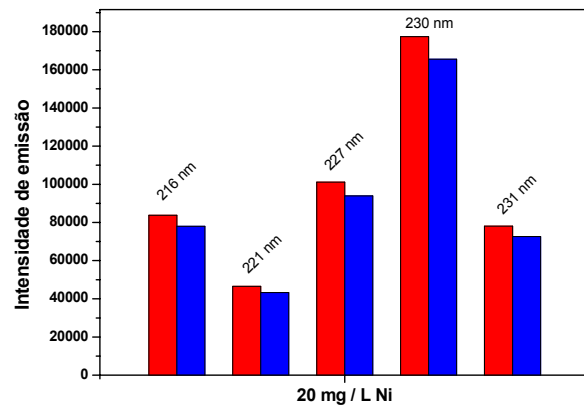
(b)



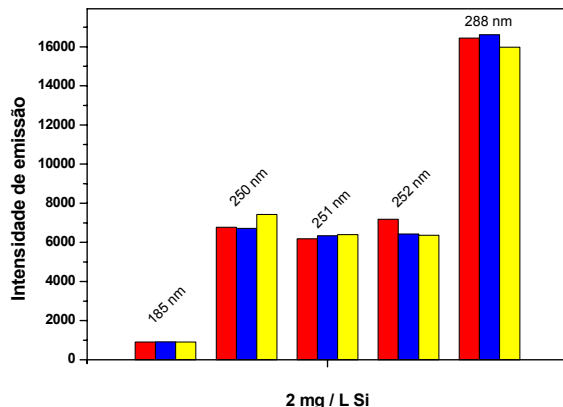
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA 5.2 Intensidades de emissão de solução contendo (a) Cr, (b) Cu, (c) Mn, (d) Mo, (e) Ni e (f) Si em meio de (■) água régia 1,2 % v⁻¹, (■) água régia 1,2 % v⁻¹ + Fe, (■) água régia 1,2 % v⁻¹ + Fe + Cr + Ni.

A Figura 5.3 apresenta os valores de SBR nos meios contendo Fe ou mistura de Cr + Fe + Ni normalizados pelo valor obtido em meio de água régia (representado como sendo unitário). Pode-se observar que, para a maioria dos elementos, SBR diminui com o aumento da complexidade do meio, exceto para Cu, Mo, P e S. Provavelmente, a diminuição de SBR ocorra devido ao aumento do sinal de fundo. O aumento dos valores relativos de BEC apresentados na Figura 5.4 confirma que o fundo torna-se mais complexo à medida que a matriz é compatibilizada. Os valores de BEC diminuem somente para P em meio mais complexo.

Conseqüentemente, o LOD foi degradado nos meios contendo Fe e mistura de Cr + Fe + Ni, exceto para Mo e P. O comportamento observado para LOD pode ser visualizado na Figura 5.5 e os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.4.

Os resultados das determinações por ICP OES com configuração axial utilizando calibração com soluções de referência preparadas em meio de água régia, água régia + Fe, água régia + Fe + Cr + Ni e pelo método das adições de padrão estão apresentados na Tabela 5.5. Tais resultados foram obtidos em condições robustas de operação do ICP OES.

As determinações de Cr e Ni, elementos com concentração elevada no aço austenítico, apresentaram resultados satisfatórios utilizando calibração em meio ácido (calibração I) e com adição de Fe (calibração II). O método das adições de padrão não foi utilizado para esses elementos devido à alta concentração na amostra. Efeitos de matriz não foram severos para a determinação de Cr e Ni. A única exceção é a linha de Ni 230,299 nm, que apresentou recuperação menor. Possivelmente, essa linha sofre interferência que não foi totalmente corrigida pela adição de Fe na curva de calibração. Entretanto, é possível efetuar a determinação de Cr e Ni com calibração em meio ácido, sem a necessidade de adição de Fe na curva de calibração, o que facilita a aplicação do procedimento para análises de rotina.

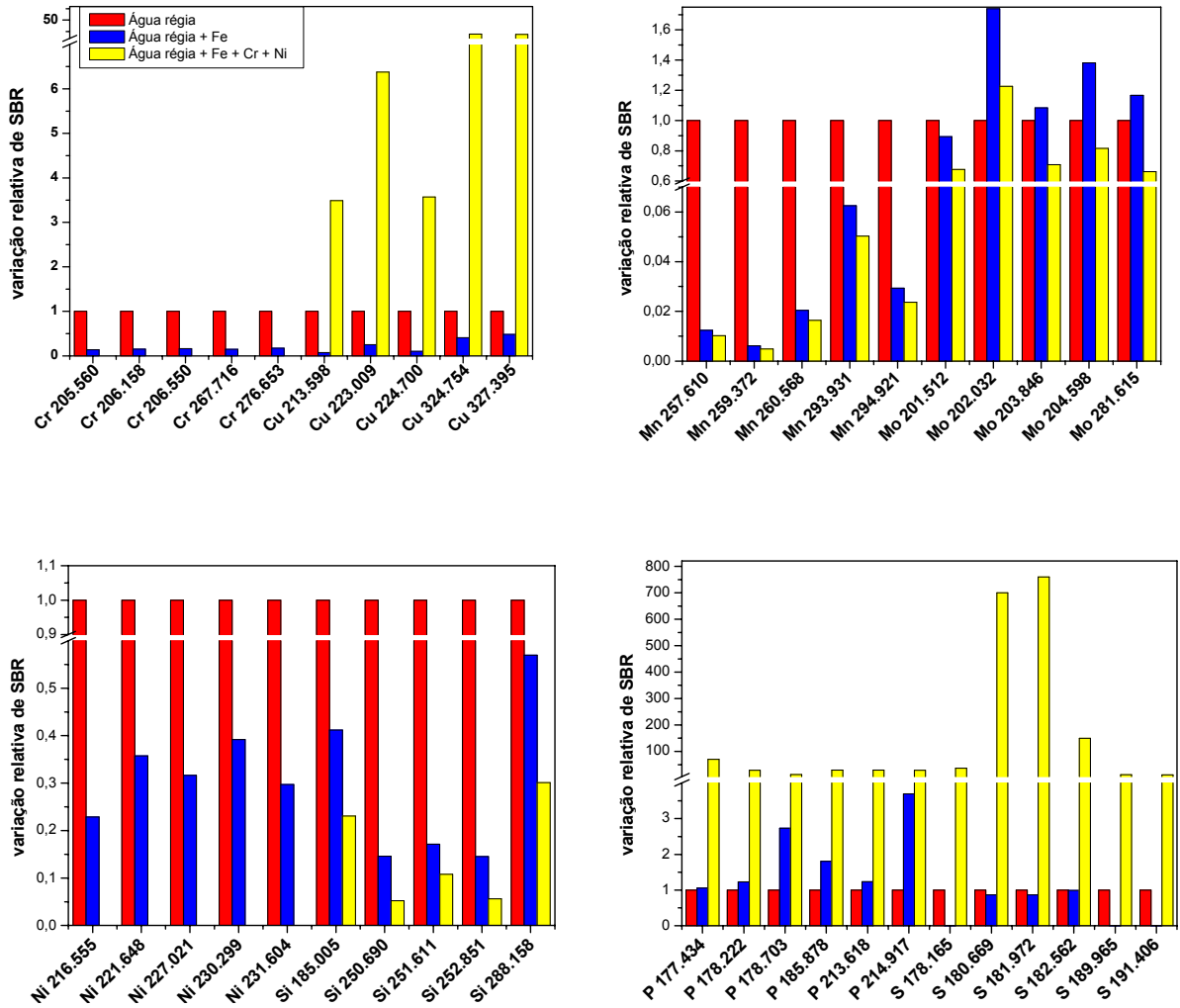
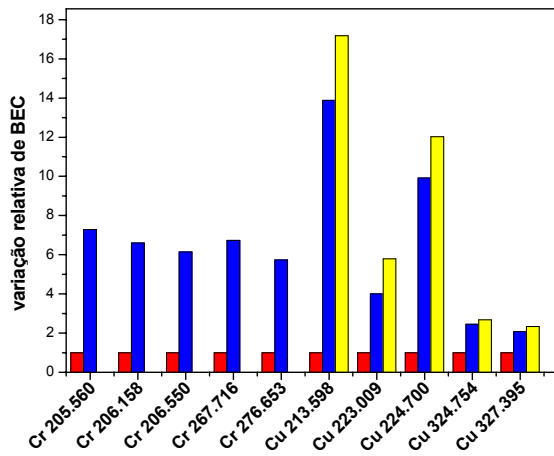
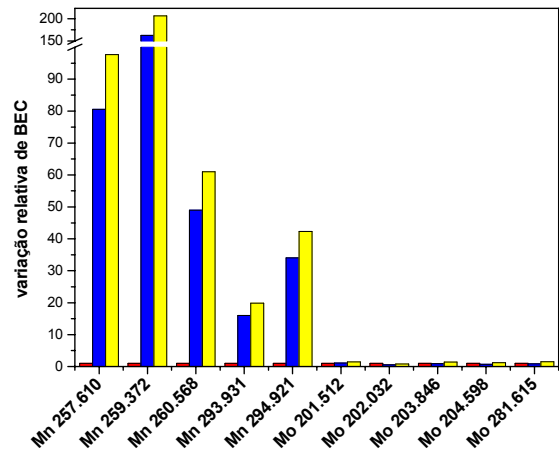


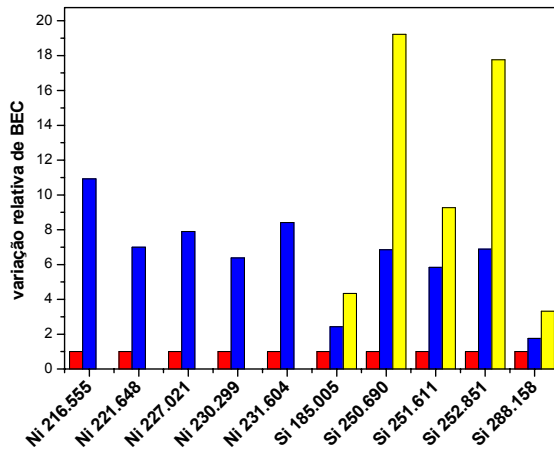
FIGURA 5.3 Variações relativas de SBR nos meios contendo (■) água régia 1,2 % v v⁻¹, (■) água régia 1,2 % v v⁻¹ + Fe, (■) água régia 1,2 % v v⁻¹ + Fe + Cr + Ni.



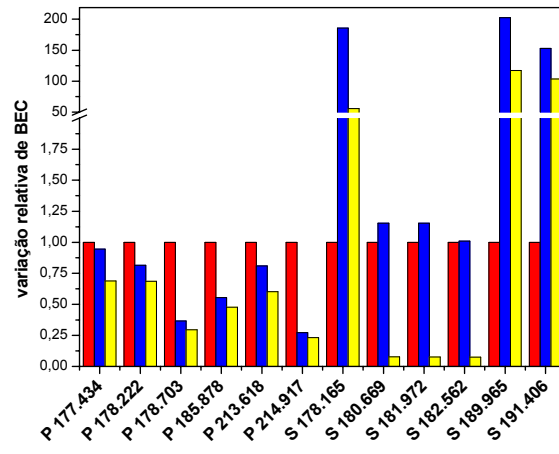
(a)



(b)

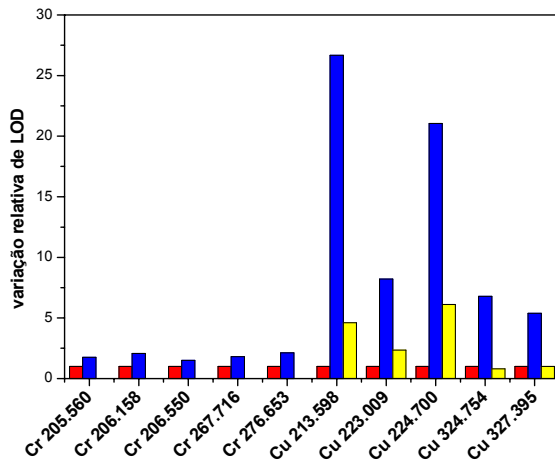


(c)

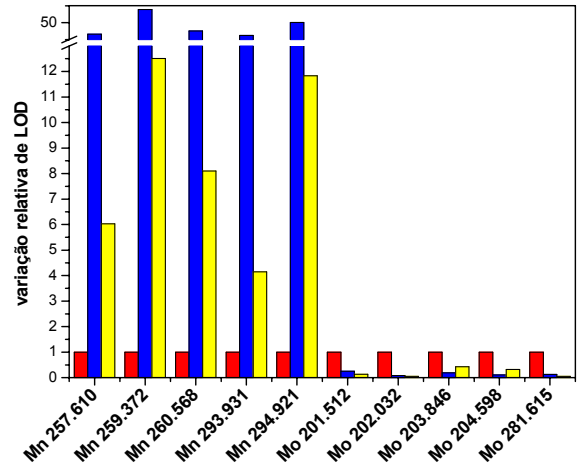


(d)

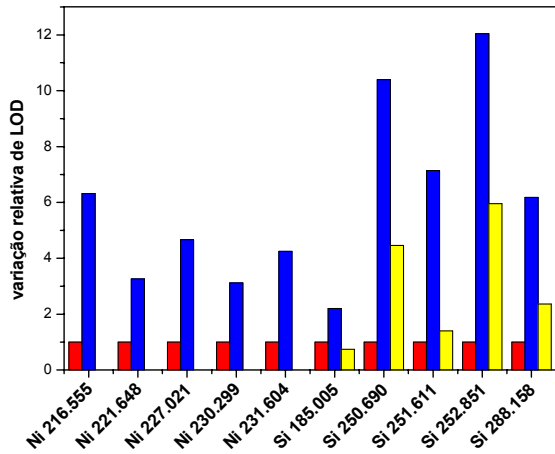
FIGURA 5.4 Variações relativas de BEC nos meios contendo (■) água régia 1,2 % v v⁻¹, (■) água régia 1,2 % v v⁻¹ + Fe, (■) água régia 1,2 % v v⁻¹ + Fe + Cr + Ni.



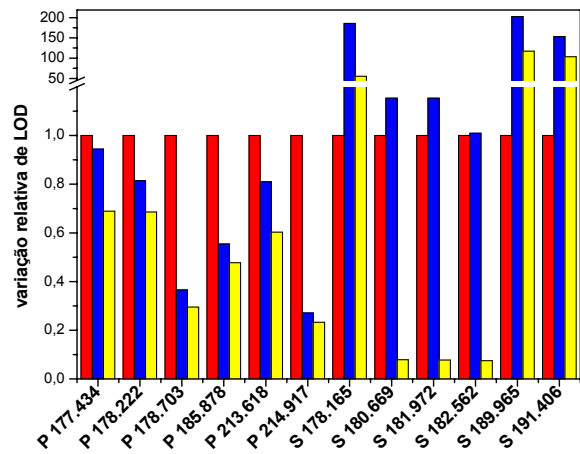
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 5.5 Variações relativas de LOD nos meios contendo (■) água régia 1,2 % v v⁻¹, (■) água régia 1,2 % v v⁻¹ + Fe, (■) água régia 1,2 % v v⁻¹ + Fe + Cr + Ni.

TABELA 5.4 Limites de detecção nos diferentes meios de calibração.

Elemento / Comprimento de onda (nm)	Limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Calibração I	Calibração II	Calibração III
Cr 205,560	53	92	-
Cr 206,158	50	104	-
Cr 206,550	65	97	-
Cr 267,716	52	94	-
Cr 276,653	50	106	-
Cu 213,598	3,7	9,8	17
Cu 223,009	4,1	33	9,6
Cu 224,700	4,3	90	26
Cu 324,754	1,8	12	1,4
Cu 327,395	2,0	11	2,0
Mn 257,610	3,1	104	19
Mn 259,372	3,8	264	47
Mn 260,568	3,1	118	25
Mn 293,931	3,3	104	14
Mn 294,921	3,3	165	39
Mo 201,512	88	22	11
Mo 202,032	84	7,2	4,2
Mo 203,846	84	16	36
Mo 204,598	84	8,6	27
Mo 281,615	80	10	4,0
Ni 216,555	31	196	-
Ni 221,648	30	99	-
Ni 227,021	31	144	-
Ni 230,299	28	88	-
Ni 231,604	29	125	-
P 177,434	573	541	395
P 178,222	352*	287*	242*
P 178,703	6228*	2279*	1837*
P 185,878	1031*	572*	492*
P 213,618	52	43	32
P 214,917	227	61	53
S 178,165	19*	3591*	1078*
S 180,669	129*	150*	10*
S 181,972	26*	30*	2,0*
S 182,562	1195*	1207*	90*
S 189,965	13*	2734*	1582*
S 191,406	2,2*	335*	227*
Si 185,005	94	208	70
Si 250,690	17	180	77
Si 251,611	19	137	27
Si 252,851	16	196	97
Si 288,158	17	102	39

* mg L^{-1}

TABELA 5.5 Concentrações e recuperações de Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, S e Si utilizando diferentes formas de calibração.

Elemento / Comprimento de onda (nm)	Calibração I		Calibração II		Calibração III		Calibração IV	
	Concentração (%)	Recuperação (%)	Concentração (%)	Recuperação (%)	Concentração (%)	Recuperação (%)	Concentração (%)	Recuperação (%)
Cr 205,560	18,4 ± 0,3	106	19,1 ± 0,3	110	-	-	-	-
Cr 206,158	18,6 ± 0,2	107	19,4 ± 0,2	111	-	-	-	-
Cr 206,550	18,3 ± 0,3	105	19,2 ± 0,3	110	-	-	-	-
Cr 267,716	18,2 ± 0,3	105	19,0 ± 0,3	109	-	-	-	-
Cr 276,653	18,0 ± 0,3	103	18,8 ± 0,4	108	-	-	-	-
Cu 213,598	0,327 ± 0,005	102	0,304 ± 0,005	95	0,325 ± 0,006	102	0,370	116
Cu 223,009	0,296 ± 0,004	92	0,303 ± 0,003	95	0,317 ± 0,004	99	0,334	104
Cu 224,700	0,314 ± 0,004	98	0,292 ± 0,004	91	0,310 ± 0,004	97	0,344	107
Cu 324,754	0,275 ± 0,004	86	0,272 ± 0,003	85	0,280 ± 0,004	88	0,324	101
Cu 327,395	0,278 ± 0,004	87	0,270 ± 0,004	85	0,277 ± 0,004	87	0,319	100
Mn 257,610	1,57 ± 0,03	103	1,58 ± 0,03	103	1,67 ± 0,03	109	1,87	122
Mn 259,372	1,59 ± 0,03	104	1,52 ± 0,03	99	1,62 ± 0,03	106	1,93	126
Mn 260,568	1,51 ± 0,02	99	1,51 ± 0,02	99	1,61 ± 0,02	105	1,91	125
Mn 293,931	1,42 ± 0,03	93	1,41 ± 0,03	92	1,51 ± 0,03	99	1,71	111
Mn 294,921	1,45 ± 0,03	95	1,43 ± 0,03	93	1,53 ± 0,03	100	1,75	114
Mo 201,512	2,41 ± 0,03	98	2,36 ± 0,02	96	2,60 ± 0,03	105	2,82	114
Mo 202,032	2,41 ± 0,02	98	2,37 ± 0,02	96	2,59 ± 0,02	105	2,87	116
Mo 203,846	2,43 ± 0,01	98	2,36 ± 0,01	95	2,61 ± 0,01	106	2,89	117
Mo 204,598	2,40 ± 0,01	97	2,34 ± 0,01	95	2,58 ± 0,01	105	2,81	114
Mo 281,615	2,36 ± 0,03	95	2,29 ± 0,02	93	2,52 ± 0,03	102	2,73	111
Ni 216,555	11,1 ± 0,1	100	11,6 ± 0,2	105	-	-	-	-
Ni 221,648	11,4 ± 0,2	103	11,9 ± 0,2	107	-	-	-	-
Ni 227,021	10,7 ± 0,1	96	11,3 ± 0,2	101	-	-	-	-
Ni 230,299	10,1 ± 0,2	91	10,6 ± 0,2	95	-	-	-	-
Ni 231,604	10,8 ± 0,1	97	11,4 ± 0,1	102	-	-	-	-

TABELA 5.5 Continuação

Elemento / Comprimento de onda (nm)	Calibração I		Calibração II		Calibração III		Calibração IV	
	Concentração (%)	Recuperação (%)	Concentração (%)	Recuperação (%)	Concentração (%)	Recuperação (%)	Concentração (%)	Recuperação (%)
P 177,434	0,126 ± 0,001	361	0,144 ± 0,001	413	0,111 ± 0,000	319	0,007	20
P 178,222	0,083 ± 0,002	236	0,093 ± 0,002	266	0,088 ± 0,002	253	0,005	14
P 178,703	0,081 ± 0,005	232	0,107 ± 0,006	306	0,098 ± 0,006	281	0,005	14
P 185,878	0,041 ± 0,010	118	0,087 ± 0,014	248	0,086 ± 0,012	246	0,002	5
P 213,618	0,058 ± 0,003	166	0,072 ± 0,003	205	0,072 ± 0,003	205	0,003	9
P 214,917	0,308 ± 0,003	1541	0,124 ± 0,003	618	0,125 ± 0,004	625	0,018	53
S 178,165	0,245 ± 0,036	1224	0,350 ± 0,052	1748	-1,192 ± 0,031	-5961	0,031	154
S 180,669	0,016 ± 0,001	81	0,018 ± 0,001	89	-0,790 ± 0,000	-3950	0,001	5
S 181,972	0,015 ± 0,001	77	0,017 ± 0,001	85	-0,750 ± 0,000	-3749	0,001	5
S 182,562	0,008 ± 0,002	40	0,008 ± 0,002	39	-0,839 ± 0,001	-4197	0,001	3
S 189,965	-0,026 ± 0,024	-129	0,050 ± 0,080	249	0,608 ± 0,090	3039	0,105	523
Si 185,005	0,451 ± 0,006	88	0,437 ± 0,006	86	0,457 ± 0,006	90	0,479	94
Si 250,690	0,477 ± 0,003	94	0,480 ± 0,003	94	0,470 ± 0,003	92	0,484	95
Si 251,611	0,471 ± 0,002	92	0,457 ± 0,002	90	0,471 ± 0,002	92	0,486	95
Si 252,851	0,458 ± 0,003	90	0,476 ± 0,003	93	0,490 ± 0,004	96	0,465	91
Si 288,158	0,444 ± 0,001	87	0,436 ± 0,001	86	0,462 ± 0,001	90	0,461	90

* As linhas de P em negrito são as linhas com LOD maior que a concentração certificada.

Os elementos Cu, Mn, Mo e Si apresentaram recuperações ligeiramente maiores quando a calibração foi efetuada com soluções preparadas em meio de água régia + Fe + Cr + Ni (Tabela 5.5). No entanto, as recuperações dos elementos mostraram-se próximas a 100 % quando a calibração foi efetuada com soluções sem compatibilização de matriz, viabilizando as determinações em meio ácido. As linhas de Cu em 324,754 e 327,395 nm e de Si em 185,005 e 288,158 nm apresentaram desvios maiores que 10 % nas recuperações utilizando as calibrações I, II e III. Somente o método das adições de padrão mostrou-se satisfatório para a determinação desses elementos utilizando essas linhas. Provavelmente, interferências espectrais ocorreram e não puderam ser corrigidas utilizando a compatibilização de matriz. Entretanto, comprimentos de onda alternativos podem ser utilizados para determinações em meio ácido.

As determinações de P e S foram dificultadas pelos elevados limites de detecção desses elementos (Tabela 5.4). Considerando a massa de amostra utilizada (0,5 g) e o volume final do digerido (50 mL), somente as linhas de P 177,434; 213,618 e 214,917 nm poderiam ser utilizadas para determinação desse elemento, considerando-se as intensidades de emissão. No entanto, essas linhas não forneceram resultados satisfatórios em nenhum dos meios avaliados. As proximidades das concentrações da amostra aos limites de detecção e a complexidade da matriz inviabilizaram as determinações de P e S em aço austenítico. Além disso, as determinações foram feitas com soluções em meio 12 % v v⁻¹ de água régia, concentração ácida muito elevada que pode causar danos ao sistema de introdução de amostras e à tocha do equipamento.

5.4 CONCLUSÕES

Apesar de alguns trabalhos na literatura citarem a ocorrência de severos efeitos de matriz na configuração axial do ICP OES, o uso de condições robustas de operação possibilitou a análise de aço austenítico utilizando soluções de referência preparadas no mesmo meio ácido, mas isentas dos elementos maiores. A compatibilização de matriz e o método das adições de padrão não foram necessários. Dessa forma, a análise é facilitada e facilmente aplicável para trabalhos de rotina.

Entretanto, as análises de P e S em aço austenítico foram inviabilizadas pelos elevados LODs obtidos e elevada acidez da amostra requerida para as medidas com a requerida sensibilidade.

CAPÍTULO
6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A configuração axial do ICP OES vem conquistando espaço no mercado e o número de trabalhos na literatura que utilizam essa configuração para análise de amostras complexas e suspensões vêm aumentando consideravelmente. A maior vantagem citada é a diminuição dos limites de detecção em comparação aos sistemas radiais. Os severos efeitos de matriz citados para sistemas axiais em alguns trabalhos vêm sendo superados pelo uso de condições robustas de operação e interfaces para remoção da zona mais fria do plasma.

Ao longo deste trabalho de avaliação crítica do desempenho de ICP OES com configuração axial foi possível observar que o uso de condições robustas de operação, otimizadas por planejamento fatorial em função do sistema de introdução de amostras, eliminou ou pelo menos minimizou efeitos de matriz, possibilitando a recuperação quantitativa de elementos em matrizes complexas como leite diluído em CFA-C, bebidas alcoólicas sem ou com mínima diluição e digeridos ácidos de aço austenítico.

A compatibilização da matriz foi essencial para a análise de soluções alcoólicas. Entretanto, para a análise de digeridos de aço austenítico, a compatibilização da matriz ou o uso do método das adições de padrão não se mostraram necessários para a determinação da maioria dos elementos investigados, facilitando trabalhos de rotina.

Entre as desvantagens observadas para o uso de condições robustas de operação encontra-se a diminuição de aproximadamente uma ordem de magnitude na faixa dinâmica linear de calibração em comparação ao uso de condições não-robustas. No entanto, a faixa dinâmica linear mostrou-se ampla (na ordem de $10^4 - 10^5$) em condições robustas, evitando dessa forma diluições excessivas da amostra para análise. Além disso, o uso de tais condições pode causar desgaste na fonte de rádio-freqüência e na tocha de quartzo.

Provavelmente, a interface *end-on gas* seja responsável pelo excelente desempenho do sistema axial avaliado nesta tese quando operado em condições robustas. Porém, para demonstrar a atuação da interface no sentido de minimização de efeitos matriciais removendo-se a zona mais fria do plasma com fluxo frontal contra-

corrente de gás, seria necessário realizar experimentos alterando ou até mesmo eliminando a vazão do gás da interface. O equipamento comercial (Vista AX, Varian) não possibilita que o usuário tenha acesso ao controle do gás da interface para evitar superaquecimento na região pré-óptica, que poderia causar danos irreparáveis. Dessa forma, conclusões efetivas sobre a atuação da interface não puderam ser obtidas.

Assim, no contexto dos estudos conduzidos nesta tese constata-se que ICP OES com configuração axial tem aplicação tão ampla quanto os equipamentos com configuração radial e é importante que o senso comum decorrente do uso de condições de operação inadequadas ou sem interfaces apropriadas seja superado.

CAPÍTULO

7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MAAR, J. H. *Pequena História da Química*. Florianópolis, Papa-Livro, 1999.
2. HIETFJE, G. M. “Critical comparison of sources and detection methods in atomic spectrometry”. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337**(5): 528, 1990.
3. MONTASER, A. & GOLIGHTLY, D. W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*. New York, VCH Publisher, 1992.
4. MERMET, J. M. & POUSSEL, E. “ICP emission spectrometers: analytical figures of merit”. *Appl. Spectrosc.*, **49**: 1, 1995.
5. ABDALLAH, M. H.; DIEMIASZONEK, R.; JAROSZ, J.; MERMET, J. M.; ROBIN, J. & TRASSY, C. “Spectrometric study on radio-frequency induced plasma. 1. Analytical performance”. *Anal. Chim. Acta*, **84**: 271, 1976.
6. BRENNER, I. B. & ZANDER, A. T. “Axially and radially viewed inductively coupled plasmas – a critical review”. *Spectrochim. Acta B*, **55**: 1195, 2000.
7. IVALDI, J. C. & TYSON, J. F. “Performance evaluation of an axially viewed horizontal inductively coupled plasma for optical emission spectrometry”. *Spectrochim. Acta B*, **50**: 1207, 1995.
8. DUBUISSON, C.; POUSSEL, E. & MERMET, J. M. “Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in terms of signal-to-background ratio and matrix effects”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**: 281, 1997.
9. BRENNER, I. B.; ZANDER, A.; COLE, M. & WISEMAN, A. “Comparison of axial and radial viewed ICPs for multielement analysis – effect of Na and Ca”, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**: 897, 1997.

10. DUBUISSON, C.; POUSSEL, E. & MERMET, J.M. “Comparison of ionic lines-based internal standardization with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry to compensate for sodium effects on accuracy”, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**: 1265, 1998.
11. MERMET, J. M. “Revisitation of matrix effects in inductively coupled plasma emission spectrometry: the key role of the spray chamber”, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**: 419, 1998.
12. DUBUISSON, C.; POUSSEL, E.; MERMET, J.M. & TODOLI, J. L. “Comparison of the effect of acetic acid with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: influence of the operating conditions”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**: 63, 1998.
13. IVALDI, J. C. & TYSON, J. F. “Real-time internal standardization with an axially-viewed inductively coupled plasma for optical emission spectrometry”, *Spectrochim. Acta B*, **51**: 1443, 1996.
14. DENNAUD, J.; HOWES, A.; POUSSEL, E. & MERMET, J. M. “Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers”. *Spectrochim. Acta B*, **56**: 101, 2001.
15. OHLS, K. D. “175 years of spectral analysis: from Fraunhofer to Fassel”. *ICP Inf. Newsletter*, **30**: 156, 2004.
16. GINÉ-ROSIAS, M. F. *Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)*. Piracicaba, CENA, 1998.
17. HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 6^a ed. New York, W. H. Freeman, 2003.
18. HIEFTJE, G. M.; HUANG, M.; LEHN, S.; WARNER, K.; GAMEZ, G.; RAY, S. & LEACH, A. “Toward a fuller understanding of analytical atomic spectrometry”. *Anal. Sci.*, **18**: 1185, 2002.

19. HIEFTJE, G. M. “Plasma diagnostic techniques for understanding and control” *Spectrochim. Acta B*, **47**: 3, 1992.
20. YANG, P.; HORNER, J. A.; SESI, N. N.; HIEFTJE, G. M. “Comparison of simulated and experimental fundamental ICP parameters” *Spectrochim. Acta B*, **55**: 1833, 2000.
21. WARNER, K.; HIEFTJE, G. M. “Thomson scattering from analytical plasmas” *Spectrochim. Acta B*, **57**: 201, 2002.
22. MERMET, J. M. “Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics” *Anal. Chim. Acta*, **250**: 85, 1991.
23. THOMSEN, V.; ROBERTS, G. & BURGESS, K. “The concept of background equivalent concentration in spectroscopy”. *Spectrosc.*, **15**: 33, 2000.
24. www.isiwebofknowledge.com, acessado em abril de 2006.
25. MERMET, J. M. “Is it still possible, necessary and beneficial to perform research in ICP-atomic emission spectrometry?”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**: 11, 2005.
26. TODOLI, J. L. & MERMET, J. M. “Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction”. *Spectrochim. Acta B*, **54**: 895, 1999.
27. GROTTI, M. & FRACHE, R. “Reduction of acid effect in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using internal standards selected by principal component analysis”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**: 1192, 2003.
28. GROTTI, M.; MAGI, E. & LEARDI, R. “Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis” *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**: 274, 2003.

29. TODOLI, J. L.; GRAS, L.; HERNANDIS, V. & MORA, J. “Elemental matrix effects in ICP-AES”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 142, 2002.
30. BRENNER, I. B.; LE MARCHAND, A.; DARAED, A. & CHAUVET, L. “Compensation for Ca and Na interferences in axially and radially viewed inductively coupled plasmas”. *Microchem. J.*, **63**: 344, 1999.
31. CHAN, G. C. Y. & HIEFTJE, G. M. “Investigation of plasma-related matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry caused by matrices with low second ionization potentials – identification of the second factor”. *Spectrochimica Acta B*, **61**: 642, 2005.
32. IGLÉSIAS, M.; VACULOVIC, T.; STUDYNKOVA, J.; POUSSEL, E. & MERMET, J. M. “Influence of operating conditions and of the optical transition on non-spectral matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry”. *Spectrochim. Acta B*, **59**: 1841, 2004.
33. CHAUSSEAU, M.; POUSSEL, E. & MERMET, J. M. “Self-absorption effects in radially and axially viewed inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry - the key role of the operating conditions”. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**: 341, 2001.
34. STEPAN, M.; MUSIL, P.; POUSSEL, E. & MERMET, J. M. “Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”. *Spectrochim. Acta B*, **56**: 443, 2001.
35. SUN, Y.; WU, S. & LEE, C. “Investigation of non-spectroscopic interference and internal standardization method in axially and radially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry using cross-flow and ultrasonic nebulization”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**: 1163, 2003.
36. GROTTI, M.; ABELMOSCHI, M. L.; RIVA, S. D.; SOGGIA, F. & FRACHE, R. “Determination of lead in bone tissues by axially viewed

- inductively coupled plasma multichannel-based emission spectrometry”. *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**: 1395, 2005.
37. CARAVAGLIA, R. N.; REBAGLIATI, R. J., ROBERTI, M. J. & BATISTONI, D. A. “Matrix effects in the analysis of biological matrices by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. *Spectrochim. Acta B*, **57**: 1925, 2002.
38. MARJANOVIC, L.; McCRINDLE, R. I.; BOTHA, B. M. & POTGIETER, H. J. “Analysis of cement by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**: 983, 2000.
39. SILVA, C. S.; NÓBREGA, J. A. & BLANCO, T. “Análise de suspensões de argilas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido com configuração axial”. *Quim. Nova*, **25**: 1194, 2002.
40. SILVA, C. S.; BLANCO, T. & NÓBREGA, J. A. “Analysis of cement slurries by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing”. *Spectrochim. Acta B*, **57**: 29, 2002.
41. MARJANOVIC, L.; McCRINDLE, R. I.; BOTHA, B. M. & POTGIETER, H. J. “Use of simplified generalized standard additions method for the analysis of cement, gypsum and basic slag by slurry nebulization ICP-OES”. *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**: 104, 2004.
42. SANTOS, M. C. & NÓBREGA, J. A. “Direct analysis of clay and refractory materials slurries by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing using the simplified generalized standard additions method”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **22**: 93, 2007.
43. SANTOS, M. C.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A.; “Clay and refractory materials slurries in inductively coupled plasma optical emission spectrometry: effects of mechanochemical synthesis on emission intensities of analytes”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, 16, 372.

44. SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; FRESCURA, V. L. A. & CURTIUS, A. J. "Evaluation of slurry preparation procedure for the simultaneous determination of Hg and Se in biological samples by axial view ICP OES using on-line chemical vapor generation". *Anal. Chim. Acta*, **548**: 166, 2005.
45. WANG, Z.; NI, Z.; QIU, D.; CHEN, T.; TAO, G. & YANG, P. "Determination of impurities in titanium nitride by slurry introduction axial viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **60**: 361, 2005.
46. WANG, Z.; NI, Z.; QIU, D.; CHEN, T.; TAO, G. & YANG, P. "Determination of metal impurities in titanium dioxide using slurry sample introduction by axial viewing inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom*, **19**: 273, 2004.
47. IDE, K. & NAKAMURA, Y. "Determination of Ti, V, Zr, Nb, Mo and Ta in high-purity iron using cupferron co-precipitation separation by axially viewed ICP-AES with ultrasonic nebulization system and a long torch". *Mat. Transac*, **43**(6): 1409, 2002.
48. SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; OLKUSZEWSKI, J. L.; SAINT'PIERRE, T. D. & CURTIUS, A. J. "Determination of trace metals in electrolytic copper by ICP OES and ICP-MS". *Braz. Arch. Bio. Tech.*, **48**: 681, 2005.
49. PERRING, L. & BASIC-DVORZAK, M. "Determination of total tin in canned food using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**: 235, 2002.
50. HAUPTKORN, S.; PAVEL, J. & SELTNER, H. "Determination of silicon in biological samples by ICP-OES after non-oxidative decomposition under alkaline conditions". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**: 246, 2001.
51. KORN, M. G. A.; FERREIRA, A. C.; COSTA, A. C. S.; NÓBREGA, J. A. & SILVA, C. R. "Comparison of decomposition procedures for analysis of

- titanium dioxide using inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. *Microchem. J.*, **71**: 41, 2002.
52. COSTA, L. M.; SILVA, F. V.; GOUVEIA, S. T.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. “Focused microwave-assisted acid digestion of oils: an evaluation of the residual carbon content”. *Spectrochim. Acta B*, **56**: 1981, 2001.
53. TREVIZAN, L. C.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. “Single vessel procedure for acid vapor partial digestion of bovine liver in a focused microwave: simultaneous determination by ICP-OES”. *Talanta*, **61**: 81, 2003.
54. MARRERO, J.; REBAGLIATI, R. J.; GÓMEZ, D. & SMICHOWSKI, P. “A study of uniformity of elements deposition on glass fiber filters after collection of airborne particulate matter (PM-10), using a high-volume sampler”. *Talanta*, **68**: 442, 2005.
55. WASILEWSKA, M.; GOESSLER, W.; ZISCHKA, M.; MAICHIN, B. & KNAPP, G. “Efficiency of oxidation in wet digestion procedures and influence from the residual organic carbon content on selected techniques for determination of trace elements”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 1121, 2002.
56. BRENNER, I. B.; VATS, S. & ZANDER, A. T. “A new CCD axially viewed ICP atomic emission spectrometer for simultaneous multi-element geoanalysis. Determination of major and minor elements in silicate rocks”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**: 1231, 1999.
57. GOUVEIA, S. T.; SILVA, F. V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. “Determination of residual carbon content by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configuration”. *Anal. Chim. Acta*, **445**, 269, 2001.

58. RIBEIRO, A. S.; MORETTO, A. L.; ARRUDA, M. A. Z. & CADORE, S. “Analysis of powdered coffee and milk by ICP OES after sample treatment with tetramethylammonium hydroxide”. *Microchim. Acta*, **2003**, 141, 149.
59. SOUZA, R. A.; BACCAN, N. & CADORE, S. “Determination of metals in Brazilian coconut water using inductively coupled plasma optical emission spectrometer”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, 16, 540.
60. PEDRO, N. A. R.; OLIVEIRA, E. & CADORE, S. “Study of the mineral content of chocolate flavoured beverages”. *Food Chem.*, **2006**, 95, 94.
61. MENDES, T. M. F. F.; BACCAN, N. & CADORE, S. “Sample treatment procedures for the determination of mineral constituents in honey by inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 168.
62. VAISANEN, A. & ILANDER, A. “Optimization of operating conditions of axially and radially viewed plasmas for the determination of trace element concentrations from ultrasound-assisted digests of soil samples contaminated by lead pellets”. *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 570, 93.
63. FERNANDES, A. P.; SANTOS, M. C.; LEMOS, S. H.; FERREIRA, M. M. C.; NOGUEIRA, A. R. A. & NOBREGA, J. A. “Pattern recognition applied to mineral characterization of Brazilian coffees and sugar-cane spirits”. *Spectrochim. Acta B*, **2005**, 60, 717.
64. SANTOS, D. M.; PEDROSO, M. M.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A. & NOBREGA, J. A. “A new procedure for bovine milk digestion in a focused microwave oven: gradual sample addition to pre-heated acid”. *Talanta*, **2005**, 65, 505.
65. NAOZUKA, J., VEIGA, M. A. M. S.; OLIVEIRA, P. V. & OLIVEIRA, E.; “Determination of chlorine, bromine and iodine in milk samples by ICP-OES”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2003**, 18, 917.

66. SILVA, C. R.; NÓBREGA, J. A. & BLANCO, T. “Decomposição de argilas em forno de microondas e determinação simultânea dos seus constituintes principais por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado”. *Quim. Nova*, **2005**, 28, 137.
67. ARAÚJO, G. C. L.; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. “Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted acid digestion of plant materials”. *Spectrochim. Acta B*, **2002**, 57, 2121.
68. SOUZA, G. B.; CARRILHO, E. N. V. M.; OLIVEIRA, C. V.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. “Oxygen bomb combustion of biological samples for inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. *Spectrochim. Acta B*, **2002**, 57, 2195.
69. GROTTI, M.; ABELMOSCHI, M. L.; SOGGIA, F. & FRACHE, R. “Determination of ultratrace elements in natural waters by solid-phase extraction and atomic spectrometry methods”. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 375, 242.
70. GARCIA, E. E.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. “Matrix effects on the determination of Dy, Eu and Yb used as animal faecal markers by ICP-OES with axially and radially-viewed configurations”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2001**, 16, 825.
71. PETRY, C. F.; POZEBON, D. & BENTLIN, F. R. S. “Evaluation of ICP OES applicability for trace element determination in environmental samples”. *At. Specrom.*, **2005**, 26, 19.
72. HISLOP, J. E. & HORNBECK, L. W. “Coping effects of high dissolved salt samples on the inductively coupled plasma spectrometer”. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, **2002**, 33, 3377.

73. POSEBON, D. & MARTINS, P. “Marine sediment analysis using inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. *At. Spectrosc.*, **2002**, 23, 111.
74. VASSILEVA, E. & HOENIG, M. “Determination of arsenic in plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization: a complex problem”. *Spectrochim. Acta B*, **2001**, 56, 223.
75. MITKO, K. & BEBEK, M. “Some aspects of bromine determination by ICP-OES in salinated waters”. *At. Spectrosc.*, **2004**, 25, 64.
76. CHAUSSEAU, M.; POUSSEL, E. & MERMET, J. M. “Energy-related net signal optimization based on response surface in axially-viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with multichannel detection”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**: 498, 2001.
77. CHAUSSEAU, M.; POUSSEL, E. & MERMET, J. M. “Signal and signal-to-background ratio response using axially viewed inductively coupled plasma multichannel detection-based emission spectrometry”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**: 1293, 2000.
78. DENNAUD, J.; HOWES, A.; POUSSEL, E. & MERMET, J. M. “Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers”. *Spectrochim. Acta B*, **56**: 101, 2001.
79. CHAUSSEAU, M.; POUSSEL, E. & MERMET, J. M. “Effect of the operating parameters on second scale time correlation between lines of the same element using axially viewed inductively coupled plasma-multichannel-based emission spectrometry”. *Spectrochim. Acta B*, **55**: 1431, 2000.
80. SILVA, F. V.; TREVIZAN, L. C.; SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. “Evaluation of inductively coupled plasma optical

- emission spectrometers with axially and radially viewed configurations”. *Spectrochim. Acta B*, **57**: 1905, 2002.
81. SILVA, J. C. J.; BACCAN, N. & NÓBREGA, J. A. “Analytical performance of na inductively coupled plasma optical emission spectrometry with dual view configuration”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**: 310, 2003.
82. SENGOKU, S. & WAGATSUMA, K. “Comparative studies of spectrochemical characteristics between axial and radial observations in inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. *Anal. Sci.*, **22**: 245, 2006.
83. CHAUSSEAU, M. & POUSSEL, E.; MERMET, J. M. “Influence of time correlation on background correction using multichannel detection in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry”. *Spectrochim. Acta B*, **55**: 1315, 2000.
84. NAM, S. H. & KIM, Y. J. “Excitation temperature and electron number density measured for end-on-view inductively coupled plasma discharge”. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**(8): 827, 2001.
85. SILVA, J. C. J.; SANTOS, D. M.; CADORE, S.; NOBREGA, J. A. & BACCAN, N. “Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axial configuration: interfaces with end-on and shear gas”. *Microchem. J.*, **77**: 185, 2004.
86. DESBOEUFS, K. V.; LOSNO, R. & COLIN, J. L. “Figures of merit of pneumatic and ultrasonic sample introduction systems in inductively coupled plasma-multichannel-based emission spectrometry in an ultra-clean environment”. *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**: 567, 2003.
87. WORRASETTAPONG, W.; MA, R.; COX, A. G. & McLEOD, C. W. “Sensitivity enhancement in ICP emission spectrometry with microcolumn preconcentration and ultrasonic nebulisation”. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **82**(11-12): 825, 2002.

88. O'BRIEN, S. E.; CHIRINOS, J. R.; JORABCHI, K.; KAHEN, K.; CREE, M. E. & MONTASER, A. "Investigation of the direct injection high efficiency nebulizer for axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**: 910, 2003.
89. BADIEI, H. R.; RUTZKE, M. A. & KARANASSIOS, V. "Calcium content of individual, microscopic, (sub) nanoliter volume *Paramecium sp.* cells using rhenium-cup-in-torch vaporization (ITV) sample introduction and axially viewed ICP-AES". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 1007, 2002.
90. BADIEI, H. R.; SMITH, A. T. & KARANASSIOS, V. "Rhenium-cup, in-torch vaporization (ITV) sample introduction for axially viewed ICP-AES and its application to the analysis of a microscopic, ng-weigh solid sample". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 1030, 2002.
91. SMITH, A. T.; BADIEI, H. R.; EVANS, J. C. & KARANASSIOS, V. "Simultaneous determination of the Cd and Zn total burden of individual, nearly microscopic, nanoliter-volume aquatic organisms (*Hyalella azteca*) by rhenium-cup in-torch vaporization (ITV) sample introduction and axially viewed ICP-AES". *Anal. Bioanal. Chem.*, **380**: 212, 2004.
92. NHAM, T. T. & WISEMAN, A. G. "A new torch for analysis of samples having exceptionally high total dissolved solids by axially-viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**: 790, 2003.
93. HASAN, T.; PRAPHAIRAKSIT, N. & HOUK, R. S. "Low flow, externally air cooled torch for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial viewing". *Spectrochim. Acta B*, **56**: 409, 2001.
94. SCHULZ, O. & HEITLAND, P. "Application of prominent spectral lines in the 125-180 nm range for inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **371**: 1070, 2001.

95. HOUSEAUX, J. & MERMET, J. M. “Use of charge-coupled device detector in the 120-190 nm range in axially-viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**: 979, 2000.
96. KRENGEL-ROTHENSEE, K.; RICHTER, U. & HEITLAND, P. “Low-level determination of non-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using prominent lines in the 130-190 nm range”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**: 699, 1999.
97. KANICKY, V. & MERMET, J. M. “Use of a single calibration graph for the determination of major elements in geological materials by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with added internal standards”. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**: 294, 1999.
98. KANICKY, V.; OTRUBA, V.; NOVOTNY, K.; MUSIL, P. & MERMET, J. M. “Calibration graphs for steels by IR laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**: 287, 2001.
99. HASSLER, J.; ZARAY, G.; SCHWETZ, K. & FLORIAN, K. “Speciation of aluminum in silicon carbide by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**: 954, 2005.
100. CHAUSSEAU, M.; ROUSSEL, C.; GILON, N. & MERMET, J. M. “Optimization of HPLC-ICP-AES for the determination of arsenic species”. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **366**: 476, 2000.
101. BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; FRANKEN, H.; RADZIUK, B. & ZEIHNER, M. “A scanning echelle monochromator for ICP-OES with dynamic wavelength stabilization and CCD detection”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**: 851, 2000.

102. MORA, J.; MAESTRE, S.; HERNANDIS, V. & TODOLI, J. L. “Liquid sample introduction in plasma spectrometry”. *Trends Anal. Chem.*, **22**: 123, 2003.
103. KOCH, J.; SCHALDACH, G.; BERNDT, H. & NIEMAX, K. “Numerical simulation of aerosol transport in atomic spectrometry”. *Anal. Chem.*, **76**: 130A, 2004.
104. Manual de controle do ICP OES com configuração axial (ICP Expert versão 1.2).
105. K. R. BEEBE, R. J. PELL & M. B. SEASHOLTZ, *Chemometrics: a practical guide*, John Wiley, New York, 1998.
106. SHARP, B. L. “Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Part 1. Nebulisers”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**: 613, 1988.
107. SCHALDACH, G.; BERNDT, H. & SHARP, B. L. “An application of computational fluid dynamics (CFD) to the characterisation and optimisation of a cyclonic spray chamber for ICP-AES”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**: 742, 2003.
108. SHARP, B. L. “Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Part 2. Spray chambers”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**: 939, 1988.
109. SCHALDACH, G.; BERGER, L.; RAZILOV, I. & BERNDT, H. “Characterization of a cyclonic spray chamber for ICP spectrometry by computer simulation”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 334, 2002.
110. MARCOS, A.; FOULKES, M. & HILL, S. J. “Application of multi-way method to study long-term stability in ICP-AES”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**: 105, 2001.

111. MERMET, J. M. & POUSSEL, E. M. “Comparison of nebulizers working below 0.8 l min^{-1} in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”. *Spectrochim. Acta* **41**: 49, 1986.
112. WINEFORDNER, J. D.; GORNUSHKIN, I. B.; CORREL, T.; GIBB, E.; SMITH, B. W. & OMENETTO, N. “Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**: 1061, 2004.
113. NASCENTES, C. C. *Emprego de Diferentes Estratégias para Análises em Larga Escala: Screening, Extração Ultra-sônica e Pré-concentração por Ponto Nuvem*, Campinas, Pós-Graduação em Química – UNICAMP, 2002, Tese de Doutorado, 140 p.
114. VALCÁRCEL, M.; CÁRDENAS, S. & GALLEGO, M. “Continuous flow systems for rapid sample screening”. *Trends Anal. Chem.* **21**: 251, 2002.
115. AMARASIRIWARDENA, D.; DURRANT, S.F.; LASZTITY, A.; KRUSHEVSKA, A.; ARGENTINE, M.D. & BARNES, R.M. “Semiquantitative analysis of biological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry”. *Microchem. J.* **56**: 352, 1997.
116. SCHIERLE, C. & OTTO, M. “Qualitative and semi-quantitative analysis in ICP-AES using multivariate calibration”. *Mikrochim. Acta* **113**: 357, 1994.
117. CARRILHO, E. N. V. M.; GONZALEZ, M. H.; NOGUEIRA, A. R. A.; CRUZ, G. M. & NÓBREGA, J. A. “Microwave-assisted acid decomposition of animal- and plant-derived samples for element analysis”. *J. Agric. Food Chem.*, **50**: 4164, 2002.
118. FERNANDES, A.P.; SANTOS, M.C.; LEMOS, S.G.; FERREIRA, M.M.C. & NOGUEIRA, A.R.A.; NÓBREGA, J.A. Nóbrega “Pattern recognition applied to mineral characterization of Brazilian coffees and sugar-cane spirits”. *Spectrochim. Acta B*, **60**: 717, 2005.

119. ESCHNAUER, H.; JAKOB, L.; MEIERER, H. & NEEB, R. “Use and limitation of ICP OES in wine analysis”. *Mikrochim. Acta* **3**: 291, 1989.
120. GRUMPING, R. & HIRNER, A.V. “HPLC/ICP-OES determination of water soluble silicone (PMDS) degradation products in leachates”. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**: 347, 1999.
121. AMRAN, M.B.; LAGARDE, F. & LEROY, M.J.F. “Determination of arsenic species in marine organisms by HPLC-ICP-OES and HPLC-HG-QFAAS”. *Mikrochim. Acta*, **127**: 195, 1997.
122. EDLUND, M.; VISSER, H. & HEITLAND, P. “Analysis of biodiesel by argon-oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 232, 2002.
123. ARDELT, D.; GLAVIN, G.; LEIKIN, S. & VISSER, H. “ICP-OES analysis of organic samples”. *Amer. Lab.*, **36**: 16, 2004.
124. SOUZA, R.M.; MELIANDRE, A.L.S.; SILVEIRA, C.L.P. & AUCÉLIO, R.Q. “Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions”. *Microchem. J.*, **82**: 137, 2006.
125. BRENNER, I.B.; ZANDER, A. & KIM, S. “Direct determination of lead in gasoline using emulsification and argon and argon-oxygen inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**: 91, 1996.
126. BOORN, A.W. & BROWNER, R.F.; “Effects of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”. *Anal. Chem.*, **54**: 1402, 1982.

127. GOOSEN, J.; De SMAELE, T.; MOENS, L. & DAMS, R. “Accurate determination of lead in wines by inductively coupled plasma-mass spectrometry” *Fresenius J. Anal. Chem.*, **347**: 119, 1993.
128. ALMEIDA, C.M.R. & VASCONCELOS, M.T.S.D. “UV-irradiation and MW-digestion pre-treatment of Port wine suitable for the determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**: 1815, 1999.
129. ALMEIDA, C.M.R.; VASCONCELOS, M.T.S.D.; BARBASTE, M. & MEDINA, B. “ICP-MS multi-element analysis of wine samples – a comparative study of the methodologies used in two laboratories”. *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**: 314, 2002.
130. MCCRINDLE, R.I. & RADEMEYER, C.J. “Excitation temperature and analytical parameters for an ethanol-loaded inductively-coupled plasma-atomic emission spectrometer”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**: 399, 1995.
131. MAEDA, T. & WAGATSUMA, K. “Direct loading of ethanol solution into high-power nitrogen-oxygen mixed gas microwave-induced plasma and the emission characteristics”. *Spectrochim. Acta*, **60**: 81, 2005.
132. THIEL, G. & DANZER, K. “Direct analysis of mineral components in wine by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES)”. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**: 553, 1997.
133. Ministério da Saúde do Brasil, Decreto nº 685, Brasília, 1998.
134. LARA, R.; CERUTTI, S.; SALONIA, J. A.; OLSINA, R. A. & MARTINEZ, L. D. “Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES”. *Food Chem. Toxicol.* **43**: 293, 2005.
135. SHACKELFORD, J. F. *Introduction to Materials Science for Engineers*. 4a. ed., New Jersey, Prentice-Hall, 1996.