

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

**Avaliação de Estratégias Analíticas para Reduzir  
Interferências em ICP-MS e ICP OES**

**Silmara Rossana Bianchi\***

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

**Orientadora: Ana Rita de Araujo Nogueira**

\*Bolsista FAPESP (Processo 2008/55065-1)

**São Carlos – SP**

**2011**

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

B577ae

Bianchi, Silmara Rossana.

Avaliação de estratégias analíticas para reduzir interferências em ICP-MS e ICP OES / Silmara Rossana Bianchi. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

133 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Química. 2. Solos. 3. Geração de hidretos. 4. Interface de reação e colisão. 5. Nebulizador múltiplo. I. Título.

CDD: 540 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

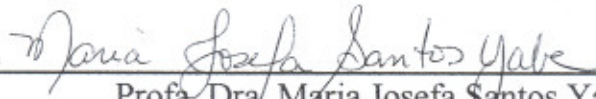
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata **Silmara Rossana Bianchi**, realizada em 05 de agosto de 2011:*



---

Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira



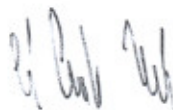
---

Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe



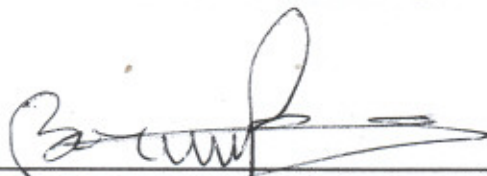
---

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza



---

Dr. Amauri Antonio Menegário



---

Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis

*Só há duas maneiras de viver a vida:  
a primeira é vivê-la como se os milagres não existissem.*

*A segunda é vivê-la como se tudo fosse milagre.*

*Albert Einstein*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para que esse trabalho fosse realizado, em especial:

À Deus por tudo;

À Dra. Ana Rita de Araújo Nogueira pela orientação, amizade, incentivo, confiança e apoio durante todo o desenvolvimento desse trabalho. E à Embrapa, em nome da Dra. Ana Rita, pela oportunidade de usufruir suas dependências e infra-estrutura;

Ao Prof. Dr. Joaquim Araújo Nóbrega e Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho por toda ajuda, sugestões e conselhos; e ao Dr. Gilberto Batista pela amizade e toda ajuda no durante o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Grupo de Espectrometria Atômica-Masas y Química Analítica en condiciones extremas, da Universidad de Alicante, por toda ajuda durante o desenvolvimento dos estudos em Alicante, e por tornar minha estada na Espanha inesquecível;

Aos amigos do GAIA: Alex, Amália, Amanda, Bia, Caio, Carla, Catarinie, Clarice, Érica, George, Jenny, Kelber, Luana, Luciana, Lucimar, Marcelo, Monise, Patricia, Paula, Poliana, Rafaela, Renata, Roberto, Rodolfo, Rodrigo e Silvia.

Aos ex GAIA com os quais tive o prazer de conviver;

Aos amigos Mariana, Andréa, Erwin, Fernando, Mario, Théo, Bia, Luana, Aline e Claudia por todo o apoio, por sempre estarem ao meu lado e por toda a diversão;

Ao Lucio, por todo carinho, paciência e compreensão;

Aos meus pais, irmãs e cunhados, à minha vó Thereza, meus tios Toninho, Dinha, Sonia e Ozéias, por sempre me apoiarem e me incentivarem, amo vocês;

À Ana Carolina, por tornar minha vida mais divertida;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) pelos recursos no âmbito de Projetos de Auxílio à Pesquisa (Processo 2006/59083-9) e pela bolsa concedida (Processo 2008/55065-1);

Ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade, e especialmente às secretárias da Pós-Graduação;

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: Exemplos de espécies químicas que sofrem interferência de óxidos, hidróxidos e íons de dupla carga.....	10
TABELA 1.2: Condições operacionais do ICP-MS.....	21
TABELA 1.3: Teores certificados $\pm$ desvio padrão de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, N, Pb e Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para o material de referência BCR 146 R (Sewage Sludge – industrial origin).....	23
TABELA 1.4: Teores certificados $\pm$ desvio padrão de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para o material de referência BCR 701 (Lake Sediment).....	23
TABELA 1.5: Caracterização química da vinhaça utilizada neste trabalho.....	24
TABELA 1.6: Programa de aquecimento em forno de radiação micro-ondas com cavidade.....	29
TABELA 1.7: Interferências poliatômicas dos isótopos dos elementos em estudo (MAY e WIEDMEYER, 1998).....	31
TABELA 1.8: Valores de BEC ( $\text{ng L}^{-1}$ ) e SBR para $^{52}\text{Cr}^+$ em meios de ácido acético e acetato de amônio.....	56
TABELA 1.9: Valores de BEC ( $\text{ng L}^{-1}$ ) e SBR para $^{75}\text{As}^+$ e $^{51}\text{V}^+$ em meio de cloridrato de hidroxilamina.....	58
TABELA 1.10: Valores de BEC ( $\text{ng L}^{-1}$ ) e SBR para $^{52}\text{Cr}^+$ em meios de ácido acético e acetato de amônio.....	59
TABELA 1.11: Valores de BEC ( $\text{ng L}^{-1}$ ) e SBR para $^{51}\text{V}^+$ e $^{75}\text{As}^+$ em meio de cloridrato de hidroxilamina.....	60
TABELA 1.12: Concentração média ( $n=3$ ) dos elementos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para a compatibilização de matriz.....	70
TABELA 1.13: Limites de detecção (LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e quantificação (LOQ, $\mu\text{g L}^{-1}$ ) para $^{52}\text{Cr}^+$ , $^{63}\text{Cu}^+$ , $^{65}\text{Cu}^+$ , $^{64}\text{Zn}^+$ , $^{66}\text{Zn}^+$ , $^{67}\text{Zn}^+$ , $^{68}\text{Zn}^+$ , $^{110}\text{Cd}^+$ , $^{111}\text{Cd}^+$ , $^{112}\text{Cd}^+$ , $^{113}\text{Cd}^+$ , $^{114}\text{Cd}^+$ , $^{206}\text{Pb}^+$ , $^{207}\text{Pb}^+$ , $^{208}\text{Pb}^+$ .....	77
TABELA 1.14: Adição e recuperação (%) para $^{75}\text{As}^+$ e $^{51}\text{V}^+$ , em $\text{CH}_3\text{COOH}$ , sem padrão interno.....	79
TABELA 1.15: Adição e recuperação (%) para $^{75}\text{As}^+$ e $^{51}\text{V}^+$ , em $\text{CH}_3\text{COOH}$ , com padrão interno.....	79
TABELA 1.16: Adição e recuperação (%) para $^{75}\text{As}^+$ e $^{51}\text{V}^+$ , em $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ , sem padrão interno.....	80

TABELA 1.17: Adição e recuperação (%) para $^{75}\text{As}^+$ e $^{51}\text{V}^+$ , em $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ , com padrão interno.....	80
TABELA 1.18: Adição e recuperação (%) para $^{75}\text{As}^+$ e $^{51}\text{V}^+$ , em $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ , sem padrão interno.....	81
TABELA 1.19: Adição e recuperação (%) para $^{75}\text{As}^+$ e $^{51}\text{V}^+$ , em $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ , com padrão interno.....	81
TABELA 1.20: Adição e recuperação (%) para $^{75}\text{As}^+$ e $^{51}\text{V}^+$ , em água régia, sem padrão interno.....	82
TABELA 1.21: Adição e recuperação (%) para $^{75}\text{As}^+$ e $^{51}\text{V}^+$ , em água régia, com padrão interno.....	82
TABELA 1.22: Limites de detecção (LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e quantificação (LOQ, $\mu\text{g L}^{-1}$ ) para $^{51}\text{V}^+$ e $^{75}\text{As}^+$ .....	83
TABELA 1.23: Extração seqüencial dos solos tratados com vinhaça ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) – Solo argiloso (n=3).....	84
TABELA 1.24: Extração seqüencial dos solos tratados com vinhaça ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) – Solo arenoso (n=3).....	85
TABELA 2.1: Descrição e condições operacionais do ICP OES.....	111
TABELA 2.2: Comprimento de onda dos elementos As, Sb, Se e Sn.....	111
TABELA 2.3: Parâmetros, níveis e matriz de experimentação usados no planejamento experimental $2^3$ .....	116
TABELA 2.4: Parâmetros, níveis e matriz de experimentação usados no planejamento experimental composto central ( $2^2$ + estrela + ponto central).....	119
TABELA 2.5: Coeficientes significativos para a construção do modelo e coeficientes de correlação.....	119
TABELA 2.6: Limites de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).....	121
TABELA 2.7: Comparação entre limites de detecção considerando os diferentes sistemas de introdução de amostra para a formação de hidretos descritos na literatura.....	122
TABELA 2.8: Sensibilidade relativa com fluxo normalizado.....	122
TABELA 2.9: Resultados encontrados nos materiais de referência certificados usando FBMN.....	128

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Componentes principais de um ICP-MS (PERKIN ELMER, 2001).....	8
FIGURA 1.2: Sistema de Introdução de amostras líquidas tipicamente usado em ICP-MS.....	9
FIGURA 1.3: Esquema da geração de íons positivos no plasma (THOMAS, 2001).....	9
FIGURA 1.4: Espectro de uma solução contendo Cd e Sn (interferência isobárica). (GINÉ-ROSIAS, 1999).....	11
FIGURA 1.5 – Interface configurada em 90° (ELLIOT et al.,. Advantage Note 2, Varian).....	15
FIGURA 1.6: Interface de Reação e Colisão (CRI) (Adaptado de WANG e KALINITCHENKO, Advantage Note 1, Varian).....	16
FIGURA 1.7: Espectros de fundo do plasma seco (sem amostra) – sem adição de gases na interface. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	32
FIGURA 1.8: Espectros de fundo do HNO <sub>3</sub> – sem adição de gases na interface. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	32
FIGURA 1.9: Espectros de fundo do HCl – sem adição de gases na interface. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	33
FIGURA 1.10: Espectros de fundo do CH <sub>3</sub> COOH – sem adição de gases na interface. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	33
FIGURA 1.11: Espectros de fundo do NH <sub>2</sub> OH.HCl – sem adição de gases na interface. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	34
FIGURA 1.12: Espectros de fundo do NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO – sem adição de gases na interface. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	34
FIGURA 1.13: Espectros de fundo do plasma seco (sem amostra) – adição de H <sub>2</sub> no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	36
FIGURA 1.14: Espectros de fundo do HNO <sub>3</sub> – adição de H <sub>2</sub> no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	36
FIGURA 1.15: Espectros de fundo do HCl – adição de H <sub>2</sub> no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	37



FIGURA 1.16: Espectros de fundo do $\text{CH}_3\text{COOH}$ – adição de $\text{H}_2$ no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	37
FIGURA 1.17: Espectros de fundo do $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ – adição de $\text{H}_2$ no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	38
FIGURA 1.18: Espectros de fundo do $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ – adição de $\text{H}_2$ no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	38
FIGURA 1.19: Espectros de fundo do plasma seco – adição de He no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	39
FIGURA 1.20: Espectros de fundo do $\text{HNO}_3$ – adição de He no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	39
FIGURA 1.21: Espectros de fundo do $\text{HCl}$ – adição de He no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	40
FIGURA 1.22: Espectros de fundo do $\text{CH}_3\text{COOH}$ – adição de He no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	40
FIGURA 1.23: Espectros de fundo do $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ – adição de He no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	41
FIGURA 1.24: Espectros de fundo do $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ – adição de He no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	41
FIGURA 1.25: Espectros de fundo do plasma seco – adição de $\text{H}_2$ no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	43
FIGURA 1.26: Espectros de fundo do $\text{HNO}_3$ – adição de $\text{H}_2$ no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	43
FIGURA 1.27: Espectros de fundo do $\text{HCl}$ – adição de $\text{H}_2$ no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	44
FIGURA 1.28: Espectros de fundo do $\text{CH}_3\text{COOH}$ – adição de $\text{H}_2$ no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	44
FIGURA 1.29: Espectros de fundo do $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ – adição de $\text{H}_2$ no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	45
FIGURA 1.30: Espectros de fundo do $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ – adição de $\text{H}_2$ no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	45
FIGURA 1.31: Espectros de fundo do plasma seco – adição de He no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	46
FIGURA 1.32: Espectros de fundo do $\text{HNO}_3$ – adição de He no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	46

FIGURA 1.33: Espectros de fundo do HCl – adição de He no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	47
FIGURA 1.34: Espectros de fundo do CH <sub>3</sub> COOH – adição de He no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	47
FIGURA 1.35: Espectros de fundo do NH <sub>2</sub> OH.HCl – adição de He no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	48
FIGURA 1.36: Espectros de fundo do NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO – adição de He no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).....	48
FIGURA 1.37: Intensidade de sinal da espécie poliatômica <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> em meio de ácido acético em função de diferentes vazões de H <sub>2</sub> introduzido através do cone de amostragem.....	50
FIGURA 1.38: Intensidade de sinal das espécie poliatômicas <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup> e <sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> em meio de cloridrato de hidroxilamina em função de diferentes vazões de H <sub>2</sub> introduzido através do cone de amostragem .....	50
FIGURA 1.39: Intensidade de sinal da espécie poliatômica <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> em meio de acetato de amônio em função de diferentes vazões de H <sub>2</sub> introduzido através do cone de amostragem .....	51
FIGURA 1.40: Intensidade de sinal da espécie poliatômica <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> em meio de ácido acético em função de diferentes vazões de H <sub>2</sub> introduzido através do skimmer .....	52
FIGURA 1.41: Intensidade de sinal da espécie poliatômica <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> em meio de acetato de amônio em função de diferentes vazões de H <sub>2</sub> introduzido através do skimmer .....	52
FIGURA 1.42: Intensidade de sinal da espécie poliatômica <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> em meio de ácido acético em função de diferentes vazões de He introduzido através do skimmer .....	53
FIGURA 1.43: Intensidade de sinal da espécie poliatômica <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> em meio de acetato de amônio em função de diferentes vazões de He introduzido através do skimmer .....	53
FIGURA 1.44: Intensidade de sinal das espécies poliatômicas <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup> e <sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> em meio de cloridrato de hidroxilamina em função de diferentes vazões de H <sub>2</sub> introduzido através do cone skimmer .....	54

FIGURA 1.45: Intensidade de sinal das espécies poliatômicas $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ em meio de cloridrato de hidroxilamina em função de diferentes vazões de He introduzido através do cone skimmer .....	54
FIGURA 1.46: Intensidade do sinal (cps) obtida para $^{52}\text{Cr}^+$ em meio de ácido acético.....	56
FIGURA 1.47: Intensidade do sinal (cps) obtida para $^{52}\text{Cr}^+$ em meio de acetato de amônio.....	57
FIGURA 1.48: Intensidade do sinal (cps) obtida para $^{75}\text{As}^+$ em meio de cloridrato de hidroxilamina.....	58
FIGURA 1.49: Intensidade do sinal (cps) obtida para $^{51}\text{V}^+$ em meio de cloridrato de hidroxilamina.....	58
FIGURA 1.50: Intensidade do sinal (cps) obtida para $^{52}\text{Cr}^+$ em meio de ácido acético.....	60
FIGURA 1.51: Intensidade do sinal (cps) obtida para $^{52}\text{Cr}^+$ em meio de acetato de amônio.....	60
FIGURA 1.52: Intensidade do sinal (cps) obtida para $^{51}\text{V}^+$ em meio de cloridrato de hidroxilamina.....	61
FIGURA 1.53: Intensidade do sinal (cps) obtida para $^{75}\text{As}^+$ em meio de cloridrato de hidroxilamina.....	61
FIGURA 1.54: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de $\text{CH}_3\text{COOH}$ , sem padrão interno.....	64
FIGURA 1.55: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de $\text{CH}_3\text{COOH}$ , com padrão interno.....	64
FIGURA 1.56: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ , sem padrão interno.....	65
FIGURA 1.57: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ , com padrão interno.....	65
FIGURA 1.58: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ , sem padrão interno.....	67
FIGURA 1.59: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ , com padrão interno.....	67
FIGURA 1.60: Recuperações (%) em água régia dos analitos no BCR146R (Sewage Sludge), sem padrão interno.....	68

FIGURA 1.61: Recuperações (%) em água régia dos analitos no BCR146R (Sewage Sludge), com padrão interno.....	69
FIGURA 1.62: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de CH <sub>3</sub> COOH, sem padrão interno, com compatibilização de matriz.....	70
FIGURA 1.63: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de CH <sub>3</sub> COOH, com padrão interno, com compatibilização de matriz.....	71
FIGURA 1.64: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de NH <sub>2</sub> OH.HCl, sem padrão interno, com compatibilização de matriz.....	72
FIGURA 1.65: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de NH <sub>2</sub> OH.HCl, com padrão interno, com compatibilização de matriz.....	72
FIGURA 1.66: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO, sem padrão interno, com compatibilização de matriz.....	73
FIGURA 1.67: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO, com padrão interno, com compatibilização de matriz.....	73
FIGURA 1.68: Recuperações (%) em água régia dos analitos no BCR146R (Sewage Sludge), sem padrão interno, com compatibilização de matriz.....	74
FIGURA 1.69: Recuperações (%) em água régia dos analitos no BCR146R (Sewage Sludge), com padrão interno, com compatibilização de matriz.....	75
FIGURA 2.1: Componentes principais de um ICP OES típico (BOSS e FREDEEN, 1997).....	100
FIGURA 2.2: Fotos dos equipamentos mostrando as configurações: a) axial e b) radial (SILVA, 2004).....	100
FIGURA 2.3: Exemplo de nebulizador pneumático concêntrico.....	103
FIGURA 2.4: Esquema de uma nebulizador Flow Focusing <sup>®</sup> e parâmetros físicos. D: diâmetro do orifício de saída do aerossol; L: espessura da lâmina que contém o orifício de saída; H: distancia entre o capilar do líquido e o orifício de saída do aerossol; R <sub>0</sub> : raio do capilar de abastecimento do líquido; d <sub>j</sub> : diâmetro o aerossol no orifício de saída; d: diâmetro das gotículas.....	104
FIGURA 2.5: A: Configuração Flow Focusing <sup>®</sup> (H/D=1); B: Configuração Flow Blurring <sup>®</sup> (H/D=0,2) (GAÑAN-CALVO, 2005).....	104
FIGURA 2.6: Sistema comercial de fluxo contínuo para a geração de hidretos (PerkinElmer).....	110
FIGURA 2.7: Diagrama do Sistema comercial de fluxo contínuo para a geração de hidretos (PerkinElmer) (BOSNAK e DAVIDOWSKI, 2004).....	111

FIGURA 2.8: Montagem das unidades de nebulização.....	113
FIGURA 2.9: Corpo de Teflon.....	113
FIGURA 2.10: Sistema de nebulização Flow Blurring® (FBMNS).....	114
FIGURA 2.11: Principais efeitos do planejamento experimental completo 2 <sup>3</sup> para As, Sb, Se e Sn. (b1) fluxo de líquido, (b2) Concentração de NaBH <sub>4</sub> , (b3) concentração de HCl, (b1-b2) interação entre fluxo de líquido e concentração de NaBH <sub>4</sub> , (b1-b3) fluxo de líquido e concentração de HCl, (b2-b3) concentração de NaBH <sub>4</sub> e concentração de HCl.....	117
FIGURA 2.12: Superfície de resposta obtidas na otimização dos parâmetros para a geração de hidretos usando FBMN para a introdução da amostra. No sentido horário, primeiro da esquerda para a direita: As, Sb, Se e Sn.....	120
FIGURA 2.13: Efeito dos metais interferentes (Cu, Cd, Co, Ni e Fe) nos sinais dos analitos (As, Sb, Se e Sn).....	124
FIGURA 2.14: Efeito da tiouréia na intensidade de sinal dos analitos na presença de 100 mg L <sup>-1</sup> de interferentes (Cu, Cd, Co, Ni e Fe).....	126

## RESUMO

AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA REDUZIR INTERFERÊNCIAS EM ICP-MS E ICP OES. Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) são técnicas multielementares muito usadas na análise de amostras complexas, porém aspectos como interferências espectrais e baixa eficiência de transporte devido à nebulização pneumática limitam suas aplicações. Neste trabalho foram avaliadas a utilização da interface de reação e colisão (CRI) de ICP-MS na extração sequencial de As, Cd, Cr, Cu, Pb, V e Zn em amostras de solos tratados com vinhaça para remoção das interferências poliatômicas, e geração de hidretos *on line* usando um multinebulizador Flow Blurring<sup>®</sup> para a eliminação de interferências de matriz e melhora da eficiência de transporte na determinação de As, Sb, Se e Sn por ICP OES. Na avaliação da CRI, verificou-se que as vazões de 60 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> e 80 mL min<sup>-1</sup> de He introduzidos no cone skimmer foram as vazões que apresentaram melhor eficiência na correção de interferentes, e que é necessário realizar a compatibilização inorgânica (elementos majoritários) da curva de calibração e dos brancos. A extração sequencial das amostras de solo tratados com vinhaça mostrou que a adição desse resíduo contribui somente para o aumento no teor de Cu na fração trocável. O método proposto para a geração de hidretos utiliza um sistema integrado no qual a formação das espécies voláteis ocorre pela interação dos aerossóis gerados por diferentes orifícios do multinebulizador na câmara de nebulização de ICP OES, sem a necessidade de sistemas especiais. Para isso, dois dos três orifícios do multinebulizador são usados para a nebulização contínua de ácido e agente redutor, respectivamente, enquanto o terceiro é usado para a introdução da amostra. O sistema foi otimizado para obter a maior sensibilidade utilizando experimentos fatoriais. Efeitos de interferência de metais de transição foram corrigidos pela adição de tiouréia. A precisão do método foi comprovada por determinação de antimônio, arsênio, selênio e estanho em materiais de referência certificados.

## ABSTRACT

EVALUATION OF ANALYTICAL STRATEGIES TO REDUCE INTERFERENCES IN ICP-MS AND ICP OES. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) are widely multi-element techniques used to analysis complex samples. Otherwise some aspects, such as spectral interferences and low transport efficiency due to pneumatic nebulization limit their applications. In this work the use of the collision-reaction interface (CRI) of ICP-MS in sequential extraction of the As, Cd, Cr, Cu, Pb, V and Zn in sample of soil treated with vinasse for removal of polyatomic interferences and on-line hydride generation using a Flow Blurring<sup>®</sup> multinebulizer for the elimination of matrix interferences and improvement of transport efficiency in determining the As, Sb, Se and Sn by ICP OES have been evaluated. In the evaluation of the CRI, it was found that the flow rates of 60 mL min<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub> and 80 mL min<sup>-1</sup> of He introduced into the skimmer cone were the flow rates that showed better efficiency in the correction of interferences and was necessary to perform the inorganic matrix matching (majoritarian elements) of the calibration curve and blanks. The sequential extraction of soil samples treated with vinasse showed that the addition this residue contributes to the increase in the concentration of Cu in exchangeable fraction. The proposed method for hydride generation uses an integrated system, in which the formation of volatile species occurs by interaction of aerosols generated by the different multinebulizer orifices in the ICP-OES spray chamber, without the need of any special system. To this end, two of the three multinebulizer orifices are used to continuously nebulize acid and reducing agent, respectively, while the third one is used to sample introduction. The system was optimized to obtain the highest sensitivity using factorial designs. Interference effects of transition metals were corrected by addition of thiourea. The accuracy of the method was verified by determination of antimony, arsenic, selenium and tin in standard reference materials.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – AVALIAÇÃO DA INTERFACE DE COLISÃO E REAÇÃO (CRI) DE ESPECTRÔMETRO DE MASSA ACOPLADO AO PLASMA INDUZIDO NA ANÁLISE DE AMOSTRAS DE SOLOS TRATADOS COM VINHAÇA.....</b>	<b>1</b>
1.1 INTRODUÇÃO.....	3
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
1.2.1 Espectrometria de Massa Acoplada ao Plasma Induzido (ICP-MS).....	7
1.2.2 Interferências em ICP-MS.....	9
1.2.2.1 Interferências Espectrais.....	10
1.2.2.2 Interferências não espectrais.....	16
1.2.3 Preparo de Amostras.....	17
1.2.3.1 Extração Sequencial de solo.....	18
1.3 OBJETIVOS.....	20
1.4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
1.4.1 Instrumentação.....	21
1.4.2 Reagentes e Soluções Analíticas.....	22
1.4.3 Solos e Vinhaça.....	24
1.4.4 Espectros de fundo de soluções de ácidos e extratores utilizados na extração sequencial de solos.....	25
1.4.5 Avaliação da Interface de Colisão e Reação (CRI) na remoção de interferentes originados no preparo de amostras.....	25
1.4.6 Monitoramento do efeito dos gases sobre interferentes originados no preparo das amostras.....	26
1.4.7 Otimização da vazão dos gases da CRI .....	26
1.4.8 Preparo das Amostras - Extração sequencial (BCR modificado).....	27
1.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
1.5.1 Espectros de fundo de soluções de ácidos e extratores utilizados na extração sequencial de solos.....	30
1.5.2 Monitoramento do efeito dos gases sobre os interferentes originados no preparo das amostras.....	49
1.5.2.1 Introdução de gás H <sub>2</sub> no cone de amostragem.....	49
1.5.2.2 Introdução de gás H <sub>2</sub> e He no cone skimmer.....	51
1.5.3 Otimização da vazão dos gases da CRI.....	55
1.5.3.1 Otimização da vazão de H <sub>2</sub> no skimmer .....	55



1.5.3.2 Otimização da vazão de He no skimmer.....	59
1.5.4 Avaliação da CRI na determinação de analitos em material de referência certificado (BCR 146R e BCR 701) e estudos de adição e recuperação.....	62
1.5.4.1 Determinação da concentração de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn em diferentes meios extratores (extração seqüencial).....	63
1.5.4.2 Estudos de adição e recuperação de $^{51}\text{V}^+$ e $^{75}\text{As}^+$ .....	77
1.5.4.3 Análise das amostras de solo tratadas com vinhaça.....	83
1.6 CONCLUSÕES.....	88
1.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
<b>CAPÍTULO 2 - ANÁLISE DE ESPÉCIES VOLÁTEIS POR GERAÇÃO DE HIDRETOS ON-LINE UTILIZANDO UM MULTINEBULIZADOR COM TECNOLOGIA FLOW BLURRING®</b> .....	97
2.1 INTRODUÇÃO.....	99
2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	102
2.2.1 Sistemas de introdução de amostras em ICP OES.....	102
2.2.2 Introdução de amostras na forma líquida.....	102
2.2.3 Introdução de amostras na forma gasosa.....	105
2.3 OBJETIVOS.....	109
2.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	110
2.4.1 Instrumentação.....	110
2.4.2 Descrição do nebulizador (FBMN).....	112
2.4.3 Reagentes.....	112
2.4.4 Preparo de amostras – Digestão do Material de Referência certificado (BCR 280 R).....	114
2.4.5 Planejamento Experimental.....	114
2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	116
2.5.1 Estudo dos fatores significativos.....	116
2.5.2 Otimização dos fatores significativos.....	118
2.5.3 Limites de detecção (LOD's) e sensibilidade.....	121
2.5.4 Estudos de interferência.....	122
2.5.5 Análise de materiais de referência.....	127
2.6 CONCLUSÕES.....	129
2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	130

# **Capítulo 1**

---

---

**Avaliação da Interface de Colisão e Reação (CRI) de  
Espectrômetro de Massa Acoplado ao Plasma  
Induzido na Análise de Amostras de Solos Tratados  
com Vinhaça**



## 1.1 Introdução

Desde a antiguidade, os povos preocupam-se com a capacidade dos solos em produzir alimentos, já que deles depende a nossa sobrevivência (MEURER, 2000). Neste aspecto deve ser considerado o solo, formado através do desgaste químico, físico e biológico das rochas (LUCHESE *et al.*, 2002) e o principal meio para o crescimento das plantas (GUILHERME, 2005).

Propriedades como textura, cor, espessura, presença ou não de carbonatos, distribuição de raízes e arranjos das partículas sólidas e poros, caracterizam o solo e determinam seu valor agrícola (MEURER, 2000). De modo geral, costuma-se dizer que um solo constitui-se em termos de volume de 20-30% de ar, 20-30% de água, 45% de minerais e 5% de matéria orgânica (LUCHESE *et al.*, 2002).

É na solução, constituída por água, substâncias minerais e orgânicas dissolvidas e gases que ocorre a maioria dos processos químicos e biológicos do solo (MEURER, 2000).

A composição da solução do solo pode variar com o material de origem, pH, condições de oxi-redução, teor de matéria orgânica, adição de fertilizantes, com o tipo de manejo e com o clima. Em solos com pH próximos à neutralidade os íons presentes no solo podem ser  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Já quando o pH está baixo (meio ácido) pode-se encontrar ainda  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{H}^+$ . Há também outros elementos que são encontrados em concentrações menores, como B, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn (MEURER, 2000).

A presença de nutrientes é importante para garantir a boa qualidade do solo e seu adequado funcionamento. A ciclagem natural de nutrientes é a grande responsável pela manutenção do bom funcionamento do solo e do ecossistema como um todo. Essa ciclagem é fundamental para manter o estoque de nutrientes nos ecossistemas naturais e assim evitar a perda da fertilidade natural do solo (GUILHERME, 2005). Se o solo não conseguir fornecer os elementos essenciais para as plantas, eles deverão ser adicionados nas formas de adubos minerais ou orgânicos (BRADY, 1983).

Os fertilizantes minerais são divididos de acordo com o principal nutriente que contém, sendo classificados em adubos nitrogenados, fosfatados,

potássicos, cálcicos e magnesianos, com enxofre e com micronutrientes (MALAVOLTA, 1981).

Os adubos orgânicos têm sido muito utilizados, pois além de fornecer nutrientes, também são ricos em matéria orgânica, o que melhora as condições físicas, químicas e biológicas do solo (MALAVOLTA, 1981; VAN RAIJ, 1991). Os resíduos orgânicos são resíduos de origem animal (estercos), urbano (lodo de esgoto e lixo urbano) e vegetal (restos de culturas, adubos verdes). Dentre os resíduos de origem vegetal podem-se destacar também resíduos agroindustriais gerados na indústria sucroalcooleira, tais como a torta de filtro, o bagaço e a vinhaça.

Os principais produtos da indústria sucroalcooleira são o açúcar cristalino e o bioetanol, que são obtidos após a fermentação e a destilação da cana-de-açúcar (América do Sul) ou da beterraba (Europa) (GEMTOS *et al.*, 1999). E os principais sub-produtos, ou também chamados de resíduos, desta indústria são o bagaço (resíduo sólido) e a vinhaça (resíduo líquido). Para cada tonelada de cana-de-açúcar obtém-se 12 litros de álcool, 94 kg de açúcar, 250 kg de bagaço e 156 litros de vinhaça (GUNKEL *et al.*, 2007). Assim, para cada litro de álcool produzido em média são gerados 13 litros de vinhaça.

De acordo com a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA) foram produzidas 569 milhões de toneladas de cana-de-açúcar na safra 2008/2009, sendo o estado de São Paulo, responsável pela produção de 346 milhões de toneladas. Nesta safra foram produzidos 27 bilhões de litros de álcool, assim estima-se que foram gerados 351 bilhões de litros de vinhaça (UNICA, 2011).

A composição química da vinhaça depende de alguns fatores, tais como a natureza e a composição da matéria prima, do método de fermentação adotado, do tipo de levedura e do aparelho de destilação utilizado, entre outros (GLÓRIA e ORLANDO-FILHO, 1983). De maneira geral é rica em potássio e matéria orgânica, possui quantidades razoáveis de nitrogênio, enxofre, cálcio e magnésio. Por essa razão a vinhaça possui valor como fertilizante, podendo ser utilizada como adubo orgânico e pode substituir total ou parcialmente a adubação mineral (ORLANDO FILHO, 1983).

O efeito do uso da vinhaça nas características químicas e físicas do solo tem sido avaliado por diferentes autores, com os resultados apresentados referentes principalmente à matéria orgânica do solo, variação do pH e dos macro e

micronutrientes presentes em maiores concentrações (GLÓRIA e ORLANDO-FILHO, 1983; CAMARGO *et al.*, 1983; PEREIRA *et al.*, 1992; TEJADA e GONZALEZ, 2005; MADEJÓN *et al.*, 2001). Os artigos mais recentes são voltados à vinhaça gerada pela produção de beterraba, demonstrando uma preocupação no exterior com os efeitos deste subproduto, mesmo com geração muito menor quando comparada à geração da vinhaça da cana-de-açúcar no Brasil.

De uma maneira geral, a vinhaça promove melhoria nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo. Há um aumento da população microbiana, no pH, no teor de matéria orgânica e na capacidade de troca de cátions (CTC) (FREIRE e CORTEZ, 2000). Porém quando a vinhaça é utilizada para melhorar a fertilidade do solo, deve-se observar se as quantidades utilizadas não ultrapassam a CTC do solo.

De acordo com a norma técnica CETESB P4.231 de 2005, que define os critérios e procedimentos para aplicação de vinhaça em solo agrícola, a área a ser utilizada para a aplicação da vinhaça deve atender a algumas condições, como não estar contida em Áreas de Preservação Permanente ou de reserva legal, e afastada no mínimo em cinquenta metros dessas áreas, afastada também de área de proteção de poços. Nos tanques de armazenamento de vinhaça deverão ser instalados poços de monitoramento de água, que deverá ser coletada e monitorada em relação a alguns parâmetros como pH, alumínio, ferro, nitrato, nitrito, potássio, cálcio, entre outros (Norma CETESB P4.231, 2005).

Ainda de acordo com essa norma, a dosagem de aplicação de vinhaça para fins de fertilidade deve ser calculada considerando a profundidade e a fertilidade do solo, a concentração de potássio na vinhaça e a extração média desse elemento pela cultura. A concentração máxima de potássio não poderá exceder 5% da CTC.

Quando não há o controle correto para a utilização da vinhaça no solo podem ocorrer processos como a lixiviação, que pode contribuir para a poluição de águas subterrâneas e superficiais, causando eutrofização de rios e lagos, principalmente pelo acúmulo de nitrato e fosfato (MEURER, 2000).

Não há na literatura estudos que relatam os elementos, tóxicos ou não, presentes em baixas concentrações na vinhaça e no solo tratado com esse material, entendendo-se que seja necessária uma avaliação criteriosa da possibilidade de agregação e contribuição ou aumento da toxicidade de elementos ainda não

estudados. Dessa forma, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas analíticas instrumentais com adequada sensibilidade para a determinação exata e precisa de concentrações cada vez mais baixas de diferentes elementos químicos. Nesse sentido, a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente é uma técnica poderosa para a determinação de elementos em amostras de solos tratados com vinhaça.

## 1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.2.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA ACOPLADA AO PLASMA INDUZIDO (ICP-MS)

A espectrometria de massa acoplada ao plasma induzido (ICP-MS) foi proposta em 1980, durante o desenvolvimento da tese de doutoramento de Houk (HOUK *et al.*, 1980; HOUK, 1986; HOUK, 2000) sendo que já em 1983 foi lançado o primeiro equipamento comercial (ELAN 250) pela empresa canadense Sciex, posteriormente Perkin-Elmer Sciex. Atualmente é uma técnica estabelecida, com expressivo número de equipamentos (cerca de 8000 equipamentos em 2007) distribuídos por empresas, centros de pesquisa e universidades (THOMAS, 2008; RAMOS, 2008).

As razões para a rápida aceitação dessa técnica são as suas características multielementares, baixos limites de detecção, ampla faixa linear, elevada frequência analítica, além da eficiente geração de íons monovalentes e espectro de massa simples e de fácil interpretação (THOMAS, 2008; OLESIK, 1991).

É uma técnica analítica instrumental que se baseia na seleção de íons positivos produzidos em um plasma. Esses íons são transportados ao espectrômetro de massa sob ação de campos eletromagnéticos que modificam a sua trajetória. No espectrômetro, esses íons são separados em função da razão massa/carga (GINÉ-ROSIAS, 1999). Os principais componentes do equipamento são mostrados na Figura 1.1.

Algumas considerações devem ser levadas em conta quando da escolha do sistema de introdução de amostras como, o teor de sólidos dissolvidos, presença de ácido fluorídrico ou solução muito básica, presença de sólidos suspensos, a precisão requerida e a quantidade de amostra (GAINES, 2005).

O sistema de introdução de amostra típico para amostras líquidas é composto basicamente por nebulizador, câmara de nebulização refrigerada com sistema Peltier, e a tocha (Figura 1.2). A amostra é tipicamente introduzida no plasma na forma de um aerossol produzido pelo nebulizador, sendo as gotículas maiores separadas das menores na câmara de nebulização (DULUDE, 2008).

O aerossol é transportado para o plasma pelo fluxo do gás de nebulização, onde sofre dessolvatação, vaporização, atomização e ionização (Figura



1.3), podendo haver a formação de óxidos na extremidade do plasma devido à baixa temperatura (MONTASER, 1998; THOMAS, 2008).

Os íons positivos produzidos no plasma são extraídos para a interface através dos cones de amostragem e skimmer. Os cones são usualmente feitos de níquel e possuem orifícios com diâmetros variando de 0,8 a 1,2 mm (cone de amostragem) e 0,4 a 0,8 mm (cone skimmer). O grande problema da interface é transportar íons de maneira eficiente de uma região à pressão atmosférica (760 Torr) para uma região de alto vácuo ( $10^{-6}$  Torr) (THOMAS, 2008).

Após o skimmer, estão localizadas as lentes iônicas, que vão conduzir os íons positivos em direção ao analisador de massas pela aplicação de campos magnéticos, enquanto que as partículas neutras são eliminadas pela bomba de vácuo (GINÉ-ROSIAS, 1999).

Existem vários tipos de analisadores de massa: por tempo de voo, setor magnético e quadrupolo, sendo este último o mais utilizado (COTTINGHAM, 2004). A separação das massas utilizando quadrupolo é realizada pela combinação de voltagem e radiofrequência, os pares positivos e negativos das hastes do quadrupolo conduzem o íon de interesse de uma extremidade a outra, fazendo com que os íons com diferentes razões massa/carga (analito) passem entre as hastes ou se choquem com elas e sejam ejetados para fora do quadrupolo até o detector (THOMAS, 2008).

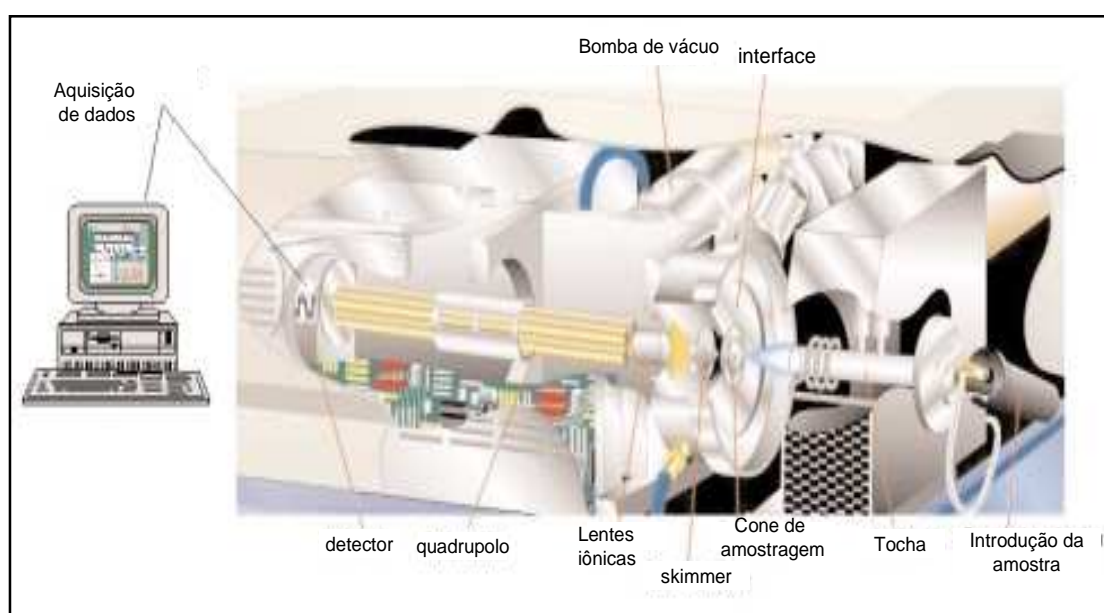


FIGURA 1.1: Componentes principais de um ICP-MS (PERKIN ELMER, 2001).

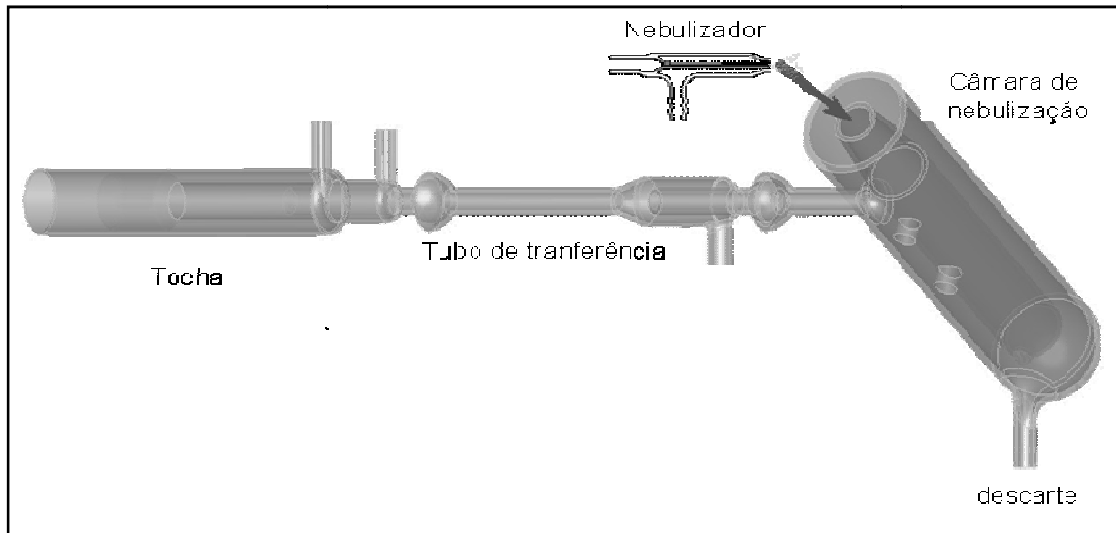


FIGURA 1.2: Sistema de Introdução de amostras líquidas tipicamente usado em ICP-MS.

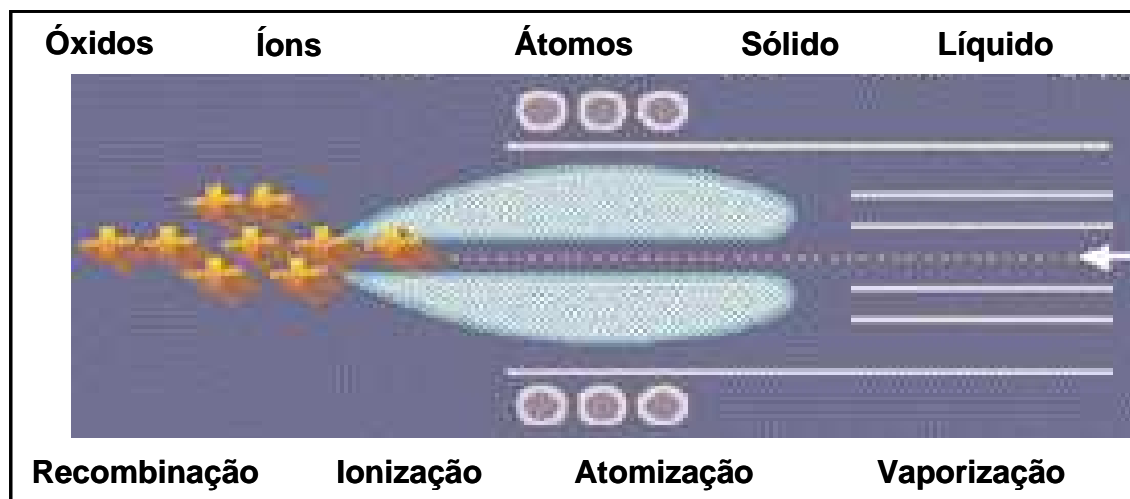


FIGURA 1.3: Esquema da geração de íons positivos no plasma (THOMAS, 2001).

### 1.2.2 INTERFERÊNCIAS EM ICP-MS

Ao mesmo tempo em que a técnica ICP-MS apresenta-se como ideal, em função de sua alta sensibilidade e capacidade multielementar, essa técnica possui como principal limitação a suscetibilidade a interferências, que podem ser divididas em interferências espectrais e não espectrais (EVANS e GIGLIO, 1993).

### 1.2.2.1 INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS

As interferências espectrais são originadas a partir de íons atômicos e moleculares que possuem a mesma razão massa/carga que o analito de interesse, causando um aumento errôneo no sinal do mesmo. Esse tipo de interferência se deve à formação de íons de óxidos e dupla carga, à sobreposição isobárica, além de íons poliatômicos (EVANS e GIGLIO, 1993; IGLESIAS *et al.*, 2002; D'ILIO *et al.*, 2011).

Os óxidos, hidróxidos e hidretos são espécies produzidas pela combinação de elementos presentes na amostra com  $H^+$ ,  $^{16}O^+$  ou  $^{16}OH^+$ . Esses interferentes são produzidos na zona fria do plasma (não dissociação dessas espécies devido à baixa temperatura da região), imediatamente antes da região da interface (Figura 1.3) (MONTASER, 1998; THOMAS, 2008).

Um outro tipo de interferência é causada por íons que formam dupla carga no plasma. De maneira similar a formação dos óxidos, esses íons são formados devido às condições de ionização do plasma, e podem ser minimizados através da otimização do fluxo do gás de nebulização, potência da rádio-frequência e posição de amostragem (GINÉ-ROSIAS, 1999; THOMAS, 2008).

A Tabela 1.1 mostra vários exemplos de elementos que podem sofrer interferência espectral devido aos óxidos, hidróxidos e íons de dupla carga.

TABELA 1.1: Exemplos de espécies químicas que sofrem interferência de óxidos, hidróxidos e íons de dupla carga.

Óxidos, hidróxidos e dupla carga	Analito afetado*
$^{40}Ca^{16}O^+$	$^{56}Fe^+$ (91,72%)
$^{40}Ca^{16}OH^+$	$^{57}Fe^+$ (2,2%)
$^{43}Ca^{16}O^+$	$^{59}Co^+$ (100%)
$^{46}Ca^{16}OH^+$	$^{63}Cu^+$ (69,17%)
$^{48}Ti^{16}O^+$	$^{64}Zn^+$ (48,6%)
$^{48}Ca^{16}OH^+$	$^{65}Cu^+$ (30,83%)
$^{138}Ba^{++}$	$^{69}Ga^+$ (60,108%)
$^{140}Ce^{++}$	$^{70}Ge^+$ (21,23%), $^{70}Zn^+$ (0,6%)

\*abundância natural entre parênteses.

A interferência isobárica e por íons poliatômicos ocorre quando há sobreposição de sinais de alguma espécie iônica que possui a mesma razão massa/carga que o analito de interesse (GINÉ-ROSIAS, 1999; THOMAS, 2008).

Um exemplo de interferência isobárica pode ser observada na Figura 1.4, que mostra a sobreposição de  $^{112}\text{Cd}^+$ ,  $^{114}\text{Cd}^+$  e  $^{116}\text{Cd}^+$  com  $^{112}\text{Sn}^+$ ,  $^{114}\text{Sn}^+$  e  $^{116}\text{Sn}^+$ .

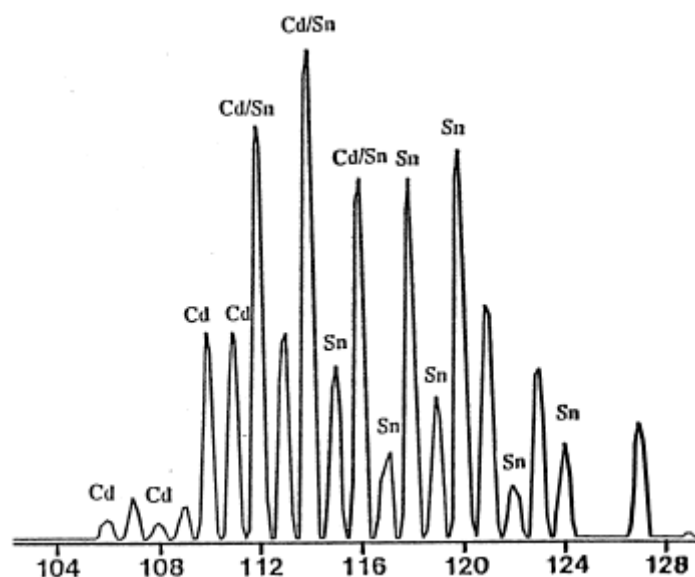


FIGURA 1.4: Espectro de uma solução contendo Cd e Sn (interferência isobárica). (GINÉ-ROSIAS, 1999).

Os íons poliatômicos são produzidos pela combinação de dois ou mais íons e são causadas por vários fatores, tais como a combinação de íons no plasma, por componentes da matriz (solvente e amostra) e outros elementos presentes na amostra, além da presença de oxigênio e nitrogênio provenientes do ar atmosférico (IGLESIAS *et al.*, 2002; McCURDY e WOODS, 2004; DUFALLY *et al.*, 2006; THOMAS, 2008).

Esse tipo de interferência ocorre principalmente para elementos que possuem razão massa/carga abaixo de 84 (TAN e HORLICK, 1986; REED *et al.*, 1994; MONTASER, 1998; GINÉ-ROSIAS, 1999).

Como exemplo de interferências poliatômicas que podem ocorrer, o  $^{51}\text{V}^+$  (99,76% de abundância natural), pode ser erroneamente determinado em função das interferências causadas pelo  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  e pelo  $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$ ; o  $^{52}\text{Cr}^+$  (83,76%)

pode sofrer interferências devido ao  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$  e ao  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$ ; o  $^{56}\text{Fe}^+$  (91,66%), sofre interferências do  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ; além de  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ , etc.

Algumas estratégias foram propostas para se evitar essas interferências, entre as quais a seleção de outro isótopo para execução da medida ou por correção matemática dos sinais gerados para o branco e para a amostra. A primeira alternativa não é aplicável para elementos monoisotópicos ( $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{59}\text{Co}^+$ ,  $^{75}\text{As}^+$ ) sendo que para outros elementos pode implicar em perda de sensibilidade, considerando-se a abundância natural relativa de cada isótopo do elemento. Por outro lado, a correção matemática somente é eficaz quando a concentração do analito gera um sinal relativamente alto comparativamente ao sinal de fundo gerado pelo íon molecular (KRUSHEVSKA *et al.*, 1998).

As equações só corrigem o sinal do analito quando a magnitude do sinal do interferente for  $\leq 20\%$  do sinal total (D'ILIO *et al.*, 2008). Como exemplo, os autores utilizaram correção matemática para eliminar o efeito de interferentes na determinação de arsênio e cádmio em amostras de leite. Já NARDI *et al.* (2009) fazem uso das equações de correção na determinação de As, Cd, Co, Cr, Ni, V e Se em diversas amostras de alimentos, como arroz, feijão, peixe, carne, queijo, castanha, chocolate, entre outros.

Outras alternativas propostas para eliminação de interferências em ICP-MS equipados com quadrupolo, são o plasma frio (do inglês, cool/cold plasma), equipamentos de alta resolução e as interfaces com sistemas que permitem reações e colisões.

O uso de um plasma induzido com menor temperatura (plasma frio) é uma estratégia efetiva para minimizar interferências poliatômicas, contudo somente é adequado para alguns processos de formação de íons moleculares e, por outro lado, pode gerar outros processos de interferência justamente pela menor temperatura de trabalho, o que leva à menor densidade eletrônica do plasma (JAKUBOWSKI e STUEWER, 1997; THOMAS, 2008).

Em condições normais de trabalho (1000 – 1400 W de potência de rádio-frequência e 0,8 – 1,0 L min<sup>-1</sup> de fluxo de gás de nebulização), algumas espécies poliatômicas formadas a partir do Ar e componentes da matriz e do solvente, como  $^{38}\text{ArH}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , podem ser geradas e afetar a determinação de K, Ca e Fe. Mas quando se usa condições de plasma frio (500 – 800 W de potência de rádio-frequência e 1,5 – 1,8 L min<sup>-1</sup> de gás de nebulização), as

condições de ionização são alteradas e muitos interferentes são reduzidos (THOMAS, 2008).

O uso de equipamentos de alta resolução (HR-ICP-MS) supera a maioria das interferências espectrais, porém os instrumentos são mais caros e apresentam mais complexidade operacional e menor robustez quando comparados à equipamentos quadrupolares (ICP-QMS) (RODUSHKIN, *et al.*, 1998; D'ILIO *et al.*, 2011).

Outra estratégia utilizada para evitar as interferências espectrais envolve o uso de uma interface com sistemas de reações e colisões (collision-reaction cell – CRC, dynamic reaction cell – DRC, octopole reaction system – ORS e collision-reaction interface – CRI). Nesses casos, as interferências poliatômicas são minimizadas ou mesmo eliminadas pela introdução de diferentes gases no sistema (BECKER, 2007).

Gases inertes, como He e Xe, atenuam os interferentes poliatômicos por processos colisionais. Isso ocorre pois os interferentes possuem maior área de secção transversal que os analitos de mesma razão massa/carga. Dessa forma, esse interferentes colidem mais frequentemente com os gases, diminuindo sua energia cinética. Esse efeito é chamado de discriminação de energia cinética (do inglês, KED) (THOMAS, 2008; D'ILIO *et al.*, 2011). Já os gases como H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CO ou CH<sub>4</sub> promovem reações com as espécies poliatômicas, gerando espécies não interferentes através de reações de transferência de carga, transferência de prótons, transferência de hidrogênio e transferência atômica (BANDURA *et al.*, 2001; IGLESIAS *et al.*, 2002).

CHRASTNÝ *et al.* (2006) verificaram que a mistura de He/NH<sub>3</sub> se mostrou ideal para determinar V, Fe, As e Se em amostras com alto teor de cloreto. Já KUO *et al.* (2007) verificaram que somente o gás NH<sub>3</sub> foi eficiente para remover os interferentes poliatômicos na determinação de <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>, <sup>53</sup>Cr<sup>+</sup> e <sup>51</sup>V<sup>+</sup> em amostras de solo e plantas. SUCHARAVÁ (2011) observou que NH<sub>3</sub> ao invés de CH<sub>4</sub> foi o gás mais apropriado para a determinação de Se em plantas, porém em amostras com alto teor de Br, a determinação de <sup>80</sup>Se<sup>+</sup> apresentou melhores resultados quando CH<sub>4</sub> foi utilizado.

Alguns autores têm utilizado a introdução de oxigênio em câmaras de reação e colisão, mas não para remover as espécies interferentes, e sim para formar

uma nova espécie poliatômica que pode ser utilizada na determinação de um analito.

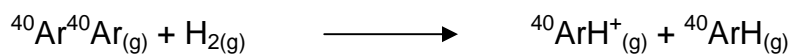
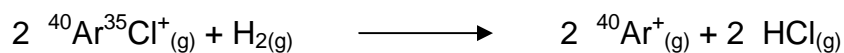
YANG e LOW (2008) utilizaram a introdução de oxigênio para formar a espécie  $(^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+)^{91}$  como alternativa para eliminar a interferência poliatômica  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  que interfere diretamente na determinação de arsênio. BEDNAR (2009a) utiliza oxigênio para formar a espécie  $(^{51}\text{V}^{16}\text{O}^+)^{67}$  para eliminar as interferências causadas por  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  e  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$  provenientes de matrizes com elevados teores de cloreto e sulfato, na determinação de vanádio.

Como alternativa para sistemas que fazem uso de células de reação e colisão para a remoção de interferentes poliatômicos, atualmente é possível utilizar uma interface de reação e colisão (do inglês, Collision Reaction Interface – CRI) (KALINITCHENKO *et al.*, 2008).

Há alguns aspectos que diferenciam essa interface dos demais arranjos como, a saída do skimmer e a entrada para o espectrômetro de massa estar configurada em um ângulo de  $90^\circ$  (Figura 1.5). Os íons positivos que emergem do skimmer são transferidos para a entrada do espectrômetro por um campo eletrostático parabólico gerado por um anel metálico circular, enquanto que nêutrons e outras partículas indesejáveis são removidas pelo sistema de vácuo localizado atrás do anel (ELLIOT *et al.*, 2004; ELLIOT *et al.*, Advantage Note 2, Varian).

Outro aspecto é a possibilidade de introdução de  $\text{H}_2$  ou  $\text{He}$  a partir de aberturas no primeiro cone da interface (cone de amostragem) ou no segundo cone da interface (skimmer) (Figura 1.6). Esse arranjo possibilita promover processos colisionais e reacionais em um ambiente que ainda contém a alta densidade eletrônica e elevada temperatura, típicas do plasma. Como resultado, as espécies poliatômicas são destruídas ou removidas antes de serem extraídas pela interface  $90^\circ$  (WANG e KALINITCHENKO, Advantage Note 1, Varian; BECKER, 2007; ABDELNOUR, 2007; KALINITCHENKO *et al.*, 2008).

Quando se utiliza  $\text{H}_2$  nos cones da interface, esse gás pode promover reações que ajudam na redução e/ou eliminação dos interferentes poliatômicos (WANG e KALINITCHENKO, Advantage Note 1, Varian). Esse processo reacional pode ser representado pelas reações abaixo, que demonstram as reações do  $\text{H}_2$  com  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ , que interferem na determinação de  $^{75}\text{As}^+$  e  $^{80}\text{Se}^+$ , respectivamente (PEREIRA *et al.*, 2010):



Já quando se utiliza He na CRI, podem ocorrer colisões com os íons interferentes. Durante esse processo, ocorre a interação entre a nuvem eletrônica dos átomos de He e dos interferentes poliatômicos, que ficam excitados, rotacionam e vibram, e com subseqüentes colisões esses íons interferentes recebem energia suficiente para a sua dissociação (WANG e KALINITCHENKO, Advantage Note 1, Varian).

XING e BEAUCHEMIN (2010) utilizaram hidrogênio como gás reacional para eliminar as interferências de cloreto e carbono na determinação de Cr em água potável. O  $^{52}\text{Cr}^+$ , que é o isótopo mais abundante - 83,789%, sofre interferência das espécies  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  e  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$  e o  $^{53}\text{Cr}^+$  (9,501%) de  $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$  e  $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ .

PEREIRA *et al.* (2010), avaliaram diferentes vazões de hidrogênio e hélio introduzidos através dos cones de amostragem e skimmer para minimizar as interferências espectrais na determinação de  $^{75}\text{As}^+$  e vários isótopos de Se ( $m/z$  76, 77, 78, 80 e 82) em materiais de referência certificados (NIST 1566a e GBW 08571). Os autores verificaram que a introdução de hidrogênio através do cone skimmer foi mais efetivo para reduzir as interferências espectrais em matrizes que continham mais de 2% v v<sup>-1</sup> de cloreto.

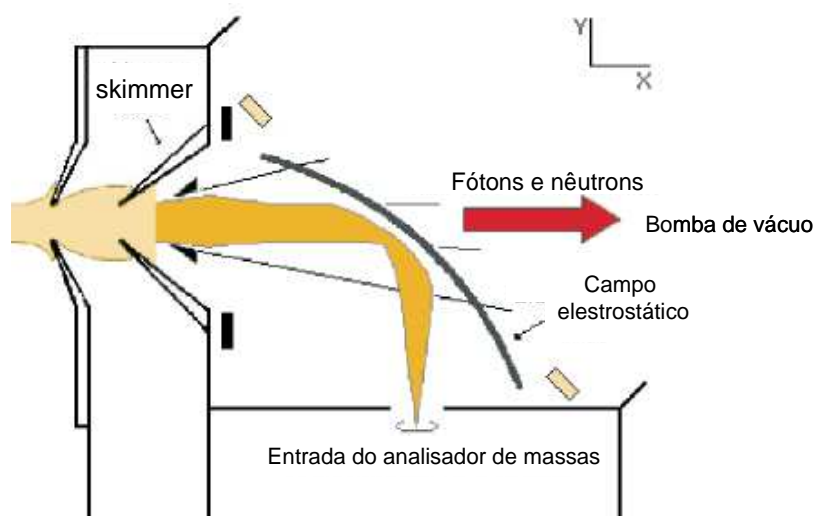


FIGURA 1.5: Interface configurada em 90° (ELLIOT *et al.*, Advantage Note 2, Varian).



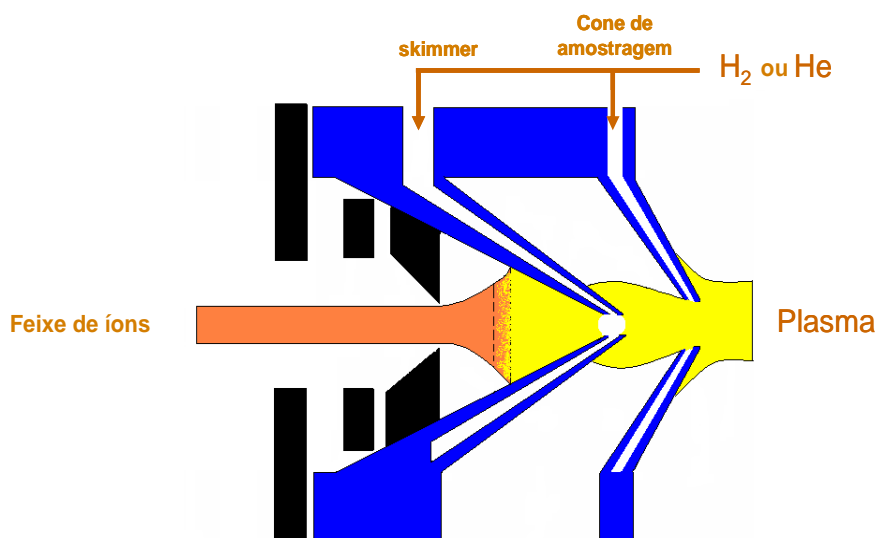


FIGURA 1.6: Interface de Reação e Colisão (CRI).(Adaptado de WANG e KALINITCHENKO, Advantage Note 1, Varian)

Já FIALHO *et al.* (2011) avaliaram o uso da CRI para a redução das interferências  $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$  na determinação de  $^{63}\text{Cu}^+$  e  $^{65}\text{Cu}^+$ , respectivamente. As interferências espectrais foram eliminadas usando condições de plasma frio (0,8 kW de potência da rádio-frequência e 8,5 mm de profundidade de amostragem) e CRI (introdução de  $20 \text{ mL min}^{-1}$  de hidrogênio através do skimmer) juntamente com adição de padrão.

### 1.2.2.2 INTERFERÊNCIAS NÃO ESPECTRAIS

A interferência não espectral, também pode ser chamada de interferência de matriz, é caracterizada pela redução ou aumento do sinal do analito, devido a problemas no transporte da amostra, na eficiência na produção de íons no plasma e de extração e condução dos íons ao analisador de massas (efeito de carga espacial) (EVANS, e GIGLIO, 1993; GINÉ-ROSIAS, 1999; THOMAS, 2008; COLON *et al.*, 2009).

O transporte da amostra pode ser alterado por diferenças entre as propriedades físico-químicas das soluções de referência e da amostra (viscosidade, densidade, tensão superficial), além do teor de sólidos dissolvidos (EVANS e

GIGLIO, 1993; GINÉ-ROSIAS, 1999). Já os processos de ionização podem ser afetados devido à presença de concomitantes na amostra, como os elementos facilmente ionizáveis (FRASER e BEUCHEMIN, 2000; FRASER e BEUCHEMIN, 2001). O efeito de carga espacial tem como uma das causas a desfocalização do feixe iônico que pode ocorrer quando traços de um analito de razão massa/carga pequena está presente em uma amostra com concentrações elevadas de elementos com massa/carga maior (GINÉ-ROSIAS, 1999; THOMAS, 2008).

As interferências não espectrais podem ser minimizadas através da diluição da amostra, porém o analito também é diluído, simulação de matriz (matrix matching), separação do analito da amostra (DUAN *et al.*, 2007) e técnicas de calibração como adição de padrão (SALIN *et al.*, 2004), diluição isotópica (GARDOLINSKI, *et al.* 2002) e padronização interna (HU *et al.*, 2005; MCSHANE, *et al.*, 2007; COLON *et al.*, 2009).

### 1.2.3 PREPARO DE AMOSTRAS

A sequência analítica é composta por diferentes etapas: (1) definição do problema; (2) amostragem; (3) preparo da amostra; (4) determinação do analito de interesse; (5) tratamento dos dados e (6) tomada de decisões. Sendo o preparo da amostra a etapa mais crítica, pois requer aproximadamente 60% do tempo de análise e é responsável por 30% dos erros cometidos na sequência analítica. Os erros cometidos nessa etapa podem ser devido à contaminação, à perda de elementos e à decomposição ou a dissolução incompleta da amostra (KRUG, 2008).

Dependendo do objetivo requerido, o preparo da amostra envolve desde uma simples diluição até a digestão parcial ou total (AGAZZI e PIROLA, 2000). Para fins de fertilidade, onde são considerados os teores que estariam disponíveis para as plantas, o preparo de amostra normalmente consiste em extrações com sais, agentes quelantes ou ácidos diluídos (RAIJ *et al.*, 2001).

A determinação dos teores totais de elementos potencialmente tóxicos é útil somente para avaliar os potenciais efeitos de contaminação (TESSIER, *et al.*, 1979). Porém nada pode inferir sobre a distribuição, mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade (FILGUEIRAS, *et al.*, 2002; BACON e DAVIDSON, 2008), sendo que essas informações podem ser obtidas através do fracionamento químico do solo.

### 1.2.3.1 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE SOLO

O principal objetivo da extração seqüencial é a obtenção de informações sobre a origem, ocorrência, disponibilidade, mobilidade ou persistência de diferentes fontes de poluição em solos (FILGUEIRAS *et al.*, 2002; BACON e DAVIDSON, 2008).

Esta metodologia é baseada no processo conhecido como fracionamento (TEMPLETON *et al.*, 2000), no qual uma série de extratores seletivos, cujo poder de extração aumenta em cada etapa, são empregados (KAZI, *et al.*, 2006; SILVA e VITTI, 2008). O extrator modifica as propriedades que influenciam na interação do metal com a fase sólida do solo, promovendo sua solubilização para que possa ser quantificado por um método analítico conveniente. Geralmente de três a oito extratores são adicionados em seqüência, de tal modo que o reagente anterior seja pouco agressivo e mais específico, e os extratores subsequentes sejam progressivamente mais energéticos ou agressivos. Ao serem adicionados sucessivamente, esses reagentes químicos extraem seqüencialmente os elementos associados às diversas frações da amostra (FILGUEIRAS *et al.*, 2002; MELO E ALLEONI, 2009). Os extratores mais comumente usados em esquemas de extração seqüencial normalmente são: sais, ácidos fracos, agentes redutores, agentes oxidantes e ácidos fortes (FILGUEIRAS *et al.*, 2002).

Um dos métodos mais citados e utilizados na literatura entre todos os métodos de extração seqüencial foi proposto por TESSIER *et al.* (1979) a mais de 30 anos para a determinação de metais pesados em sedimentos, mas teve seu uso estendido para solos contaminados (BACON e DAVIDSON, 2008).

Na seqüência de reagentes utilizados por TESSIER *et al.* (1979) determinam-se as seguintes frações: a trocável, a ligada a carbonatos (solúvel em ácido), a ligada a oxi-hidróxidos de ferro e manganês, a ligada à matéria orgânica e a residual.

Após Tessier (1979) várias metodologias foram propostas (FILGUEIRAS *et al.*, 2002). E devido ao uso de diferentes procedimentos, com diferentes números de passos, diferentes reagentes e condições de extração, tornou-se difícil estabelecer comparações entre resultados obtidos em diferentes laboratórios, sendo necessária a padronização do procedimento (BACON e DAVIDSON, 2008).

A padronização da extração sequencial foi realizada pelo “Bureau Community Reference” (BCR), e possui quatro etapas: a trocável e solúvel em ácido, reduzível, oxidável e residual (URE *et al.*, 1993).

A principal diferença entre esse esquema, com respeito ao procedimento de Tessier, é que as duas primeiras etapas do esquema de Tessier foram substituídas por uma única etapa. Outra diferença é que as frações foram nominadas de acordo com processos químicos, ao invés das fases mineralógicas (BACON e DAVIDSON, 2008).

A partir da criação desse protocolo, foi possível o desenvolvimento de um material de referência certificado para as etapas da extração seqüencial (BCR CRM 601) (QUEVAUVILLER, *et al.*, 1997). Porém devido a problemas de irreprodutibilidade na etapa 2 (fração reduzível), o procedimento foi reavaliado (SAHUQUILLO *et al.*, 1999) e isso levou ao desenvolvimento de um novo protocolo de extração sequencial. O protocolo revisado envolve um aumento na concentração de  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  (reagente utilizado na extração da fração reduzível) e diminuição do pH (RAURET, *et al.*, 1999; RAURET, *et al.*, 2000).

Como dito anteriormente, uma das vantagens de se usar procedimentos de extração sequencial é a possibilidade de se obter informações sobre a origem, ocorrência, disponibilidade e mobilidade de elementos em amostras de interesse ambiental (FILGUEIRAS *et al.*, 2002; BACON e DAVIDSON, 2008). Porém problemas na determinação quantitativa de elementos associados a uma fase mineralógica específica podem ocorrer devido à: redistribuição dos analitos durante as etapas da extração, falta de seletividade dos reagentes, extração incompleta e precipitação de uma “nova” fase mineral durante a extração (BACON e DAVIDSON, 2008).

### **1.3 OBJETIVOS**

Avaliar o desempenho da interface de colisão e reação (CRI) para a remoção de interferentes na determinação de elementos presentes em baixa concentração (As, Cr, Cd, Pb, V, Zn e Cu) por ICP-MS em matriz relativamente complexa, como amostras de solo tratado com vinhaça,.

## 1.4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 1.4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Um espectrômetro de massas com plasma de argônio acoplado indutivamente ICP-MS (820-MS, Varian, Melbourne, Austrália) equipado com amostrador automático SPS3, foi utilizado. As condições de operação do equipamento encontram-se na Tabela 1.2.

TABELA 1.2: Condições operacionais do ICP-MS

Parâmetro	Condição operacional
Gerador de rádio-frequência (MHz)	27
Potência da rádio-frequência (kW)	1,40
Fluxo do plasma (L min <sup>-1</sup> )	18,0
Fluxo do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,80
Fluxo do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	1,00
Fluxo do sheath gas (L min <sup>-1</sup> )	0,18
Fluxo de H <sub>2</sub> na CRI (mL min <sup>-1</sup> )	60
Fluxo de He na CRI (mL min <sup>-1</sup> )	80
Primeira lente de extração (V)	-10
Segunda lente de extração (V)	-193
Terceira lente de extração (V)	-250
Lente direita (V)	60
Lente esquerda (V)	55
Mirror lens bottom (V)	28
Temperatura na câmara de nebulização (°C)	2
Cones de amostragem e skimmer	Ni
Modo de escanemanto	Peak Hopping / Full Mass Scan*
Dwell time (µs)	10000
Pontos por pico	2 / 10*
Scans/replicatas	5 / 1*
Replicatas/amostra	5 / 1*

\*condições operacionais para a obtenção dos espectros de fundo (background)

Todos os gases utilizados (argônio, hidrogênio e hélio) apresentam grau de pureza 99,999% (White Martins, Sertãozinho, SP, Brasil).

Previamente às medidas, a sensibilidade do equipamento, formação de óxidos e dupla carga foram avaliada monitorando-se as intensidade de sinal dos íons  $M^+$  da solução de calibração  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  (Normal Sensitivity Mode) com elementos de baixa a alta razão massa/carga (Ba, Be, Ce, Co, In, Mg, Th, Pb e Tl) e das razões entre  $\text{Ba}^{+2}/\text{Ba}^+$  e  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$ , respectivamente, sendo essas sempre menores que 3%.

As decomposições assistidas por micro-ondas foram realizadas com o emprego de forno Multiwave®, Anton Paar GmbH (Graz, Áustria), em frascos de alta pressão de polietileno modificado (TFM) de volume de 50 mL.

#### 1.4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES ANALÍTICAS

Todos os frascos, ponteiras e vidrarias utilizadas durante desenvolvimento do trabalho foram previamente descontaminadas em banho ácido contendo  $\text{HNO}_3$  10 % v v<sup>-1</sup> por 24 horas, 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 (resistividade de 18,2 MΩcm) por sistema Milli-Q® (Millipore, Estados Unidos) e armazenadas em frascos de polietileno.

Um sistema de destilação abaixo da temperatura de ebulição (Milestone, Sorisole, Itália) foi utilizado para a purificação do ácido nítrico 65 % v v<sup>-1</sup> e ácido clorídrico 37 % v v<sup>-1</sup> (J. T. Baker, México).

Para a extração sequencial das amostras de solo (triplicata) foram utilizados os seguintes reagentes:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  100% v v<sup>-1</sup> (J. T. Baker, México),  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  99,4% m m<sup>-1</sup> (J. T. Baker, México);  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  94,7% m m<sup>-1</sup> (J. T. Baker, México);  $\text{HNO}_3$  65 % v v<sup>-1</sup> e  $\text{HCl}$  36% v v<sup>-1</sup> (J. T. Baker, México),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Synth, Diadema - SP, Brasil).

A solução de água régia utilizada na decomposição por micro-ondas das amostras de solo (triplicata) foram preparadas a partir dos ácidos concentrados purificados, na proporção, respectivamente de  $1\text{HNO}_3: 3\text{HCl}$  v v<sup>-1</sup>.

As soluções analíticas (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn e V) e solução dos elementos utilizados como padrão interno (Sc, Rh e Bi), foram preparadas a partir de soluções monoelementares contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> (TecLab, Jundiaí, SP, Brasil).

A exatidão do método analítico foi avaliada usando dois materiais de referência certificado: Sewage sludge from industrial origin (BCR 146 R, Geel, Bélgica) e Lake Sediment (BCR 701). O primeiro é certificado para digestão com água régia e o segundo é certificado para cada um dos extratores utilizados na extração seqüencial (BCR modificado). Os teores certificados encontram-se nas Tabelas 1.3 (BCR 146R) e 1.4 (BCR 701).

TABELA 1.3: Teores certificados  $\pm$  desvio padrão de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, N, Pb e Zn (mg kg<sup>-1</sup>) para o material de referência BCR 146 R (Sewage Sludge – industrial origin).

Elementos	Teores certificados $\pm$ desvio padrão
Cd	18,8 $\pm$ 0,5
Cr	196 $\pm$ 7
Cu	838 $\pm$ 16
Pb	609 $\pm$ 14
Zn	3060 $\pm$ 60

TABELA 1.4: Teores certificados  $\pm$  desvio padrão de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn (mg kg<sup>-1</sup>) para o material de referência BCR 701 (Lake Sediment)

Elementos	Fração 1	Fração 2	Fração 3
	CH <sub>3</sub> COOH	NH <sub>2</sub> OH.HCl	NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO
Cd	7,34 $\pm$ 0,35	3,77 $\pm$ 0,28	0,27 $\pm$ 0,06
Cr	2,26 $\pm$ 0,16	45,7 $\pm$ 2,0	143 $\pm$ 7
Cu	49,3 $\pm$ 1,7	124 $\pm$ 3	55,2 $\pm$ 4,0
Pb	3,18 $\pm$ 0,21	126 $\pm$ 3	9,3 $\pm$ 2,0
Zn	205 $\pm$ 6	114 $\pm$ 5	45,7 $\pm$ 4,0



### 1.4.3 SOLOS E VINHAÇA

Foram utilizados dois tipos de solos com texturas distintas (faixa arável – 20 cm), classificados como Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Neossolo Quartzarênico (RQ), sendo um com característica argilosa e outro arenosa, respectivamente, que foram dispostos em vasos com capacidade para 5 Kg de solo.

A seguir foram adicionados a alguns vasos, exceto aos vasos correspondentes às testemunhas (dose 0), duas doses diferentes de vinhaça, que correspondem a 150 e 300 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>.

TABELA 1.5: Caracterização química da vinhaça utilizada neste trabalho.

Elementos	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
Alumínio	70
Bário	0,67
Cálcio	1.393
Cobre	0,59
Ferro	60
Potássio	5.158
Magnésio	650
Manganês	7,8
Sódio	1,6
Fósforo	118
Chumbo	0,44
Enxofre	1.272
Silício	45
Estrôncio	4,4
Vanádio	0,12
Zinco	1,3
Nitrogênio Total	127
Nitrato	9,5
Amônio	28
pH	3,5
Água (%)	94
Matéria Orgânica (%)	4,4

Os solos ficaram por um período de 20 dias incubados após a adição de vinhaça. Após esse período, foram deixados à temperatura ambiente para secar, e peneirados em malha de 2,00 mm.

A vinhaça utilizada neste trabalho foi fornecida pela Usina da Serra, localizada no município de Ibaté – SP. De acordo com a Norma Técnica Cetesb P4.231 (2005), a vinhaça utilizada em aplicações de solos agrícolas deve ser caracterizada quanto à alguns parâmetros. Essa caracterização foi realizada em trabalho anterior por BIANCHI (2008) e se encontra na Tabela 1.5.

#### **1.4.4 ESPECTROS DE FUNDO DE SOLUÇÕES DE ÁCIDOS E EXTRATORES UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE SOLOS**

Foram obtidos espectros de fundo para soluções de  $\text{HNO}_3$  sub-distilado  $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$  sub-distilado  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 1,5$ ) e  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 2,0$ ), além do espectro do plasma seco. Esses espectros foram obtidos nas seguintes condições: sem introdução de gases nos cones de amostragem e skimmer e com introdução de  $60 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  e  $80 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{He}$ . Os espectros foram obtidos nas regiões entre  $m/z$  0 até 240. As condições de operação do equipamento para a obtenção dos espectros fundo estão descritas na Tabela 1.2.

#### **1.4.5 AVALIAÇÃO DA INTERFACE DE COLISÃO E REAÇÃO (CRI) NA REMOÇÃO DE INTERFERENTES ORIGINADOS NO PREPARO DE AMOSTRAS**

Várias espécies poliatômicas podem ser geradas a partir da combinação de íons no plasma, dos reagentes usados no preparo da amostra ou por elementos que estejam presentes na matriz (McCURDY e WOODS, 2004).

Os resíduos dos reagentes utilizados no preparo de amostras como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e os reagentes utilizados na extração seqüencial de solos ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,

$\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ) fornecem espécies que podem formar íons poliatômicos que possuem a mesma razão massa/carga que os analitos, por exemplo, as espécies  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  e  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  poderiam se formar a partir desses reagentes e interferem na determinação de  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{75}\text{As}^+$  e  $^{51}\text{V}^+$ , respectivamente. Daí a importância de se avaliar alternativas para a remoção ou eliminação dessas espécies. As condições de operação do equipamento para a avaliação da interface foram as mesmas que a utilizada para a obtenção dos espectros de fundo, exceto o modo de aquisição dos dados, que se encontram na Tabela 1.2.

#### **1.4.6 MONITORAMENTO DO EFEITO DOS GASES SOBRE INTERFERENTES ORIGINADOS NO PREPARO DAS AMOSTRAS**

Para monitorar o efeito dos gases sobre os interferentes que poderiam se formar a partir dos reagentes utilizados no preparo das amostras de solo, como por exemplo,  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  e  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ , utilizaram-se soluções de Sc  $5 \mu\text{g mL}^{-1}$  preparadas em diferentes meios ( $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 1,5$  e  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ). Essas soluções foram utilizadas para avaliar diferentes vazões de  $\text{H}_2$  e  $\text{He}$  (0, 20, 40, 60, 80 e  $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) introduzidos no cone de amostragem e no skimmer para verificação da remoção ou diminuição de espécies poliatômicas. O Sc foi utilizado como elemento de referência, simulando o comportamento dos analitos.

#### **1.4.7 OTIMIZAÇÃO DA VAZÃO DOS GASES DA CRI**

Após se verificar o efeito dos gases da CRI na remoção de interferentes originados no preparo de amostras e no plasma de Ar (espectros de fundo), foram preparadas soluções multielementares contendo  $5 \mu\text{g mL}^{-1}$  de As, Cd, Cr, Cu, Pb, V e Zn nos diferentes meios ( $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 1,5$  e  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ) e também soluções sem os analitos (branco analítico). Essas soluções foram utilizadas para se determinar os valores de BEC (concentração equivalente ao fundo) e SBR (razão sinal analítico /

sinal de fundo), e com isso verificar qual é a melhor vazão de gases necessária para remover de maneira eficiente os interferentes. Depois de realizadas as otimizações, essas condições foram utilizadas para a análise dos materiais de referência certificados BCR 701 e BCR146R.

Para os cálculos de BEC e SBR, foram utilizadas as seguintes equações (THOMSEN, *et al.*, 2000):

$$SBR = \frac{I_{sr} - I_{branco}}{I_{branco}} \quad BEC = \frac{C_{sr}}{SBR}$$

Onde:  $C_{sr}$  é a concentração do analito na solução de referência multielementar; SBR é a razão sinal analítico / sinal de fundo;  $I_{sr}$  e  $I_{branco}$  são as intensidades da solução de referência e do branco analítico.

Posteriormente para os cálculos de limite de detecção e limite de quantificação em cada um dos meios extratores, os valores de BEC e SBR também foram utilizados (THOMSEN, *et al.*, 2000):

$$LOD = \frac{3 \times BEC \times RSD}{100} \quad LOQ = \frac{(10 \times BEC \times RSD)}{100}$$

Sendo o RSD, o desvio padrão relativo para 10 medidas da solução do branco analítico.

#### 1.4.8 PREPARO DAS AMOSTRAS - EXTRAÇÃO SEQUENCIAL (BCR MODIFICADO)

A extração sequencial da amostra de material de referência certificado e das amostras de solo foi realizada segundo a metodologia proposta pelo BCR (modificado), seguindo os mesmos passos que o trabalho de PUEYO *et al.* (2001). Foram adicionados 500 mg de amostra de solo em tubos de centrífuga de policarbonato, em triplicata. Em seguida, procederam-se as extrações descritas a seguir:

Fração 1 (F1) - Trocável e Solúvel em ácido: às amostras de solo foram adicionados 20 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,11 mol  $\text{L}^{-1}$ . Após, agitou-se as suspensões por

16 horas à temperatura ambiente a 40 rpm. A seguir as amostras foram centrifugadas à 3000 rpm durante 20 min. O sobrenadante foi coletado em frasco de polipropileno e estocado a 4 °C até a análise. Realizou-se uma etapa de “limpeza” do resíduo, para eliminar pequenas quantidades de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  que ainda estivessem presentes. Dessa maneira adicionou-se 20 mL de água destilada, agitou-se por 20 minutos a 40 rpm, centrifugou-se a 3000 rpm por 20 minutos, e o sobrenadante foi descartado.

Fração 2 (F2) – Reduzível: ao resíduo da fração 1 foram adicionados 20 mL de  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH = 1,5), sendo esta solução preparada no dia da realização da extração. Agitou-se as suspensões por 16 horas à temperatura ambiente a 40 rpm. A seguir, as amostras foram centrifugadas à 3000 rpm durante 20 min. O sobrenadante foi coletado em frasco de polipropileno e estocado a 4 °C até a análise. Realizou-se a mesma etapa de “limpeza” que a fração anterior.

Fração 3 (F3) – Oxidável: ao resíduo da fração 2 foram adicionados 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os frascos foram fechados e as amostras foram digeridas a temperatura ambiente por uma hora com ocasional agitação manual. Em seguida, a digestão foi continuada por 1 hora a 85 °C em banho de água, com agitação manual durante os 30 primeiros minutos. Os frascos foram abertos e o volume reduzido até 2 mL. Uma nova alíquota de 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionada e a amostra foi digerida por 1 hora a 85 °C, e o volume da amostra foi reduzido a 1 mL (sem deixar a amostra secar). Ao resíduo úmido foram adicionados 25 mL de  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH = 2), agitou-se as suspensões por 16 horas à temperatura ambiente a 40 rpm, e depois as amostras foram centrifugadas à 3000 rpm durante 20 min. O sobrenadante foi coletado em frasco de polipropileno e estocado a 4 °C até a análise. E a etapa de “limpeza” da amostra foi realizada.

Residual - o resíduo de F3 foi digerido em meio ácido com o emprego de radiação micro-ondas com cavidade, segundo o programa descrito na Tabela 1.6 (VIEIRA, *et al.*, 2005). Foram adicionados 4 mL de água régia à 200 mg de amostra de solo e realizada pré-digestão por 20 minutos. Em seguida foram adicionados 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e realizada pré-digestão de 30 min. O volume foi ajustado para 30 mL com água destilada e deionizada.

TABELA 1.6: Programa de aquecimento em forno de radiação micro-ondas com cavidade.

Etapa	Potência inicial (W)	Tempo (min)	Potência final (W)	Ventilação (%)	Descrição
1	400	3	400	25	Pré- aquecimento
2	850	6	850	25	Aquecimento
3	1000	10	1000	25	Aquecimento
4	0	15	0	100	Resfriamento

## 1.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1.5.1 ESPECTROS DE FUNDO DE SOLUÇÕES DE ÁCIDOS E EXTRATORES UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE SOLOS

O conhecimento dos espectros de fundo de soluções dos reagentes para análise em ICP-MS é necessário para reconhecer os potenciais problemas com interferência espectral que podem ocorrer com um isótopo de determinada massa. Na Tabela 1.7 encontram-se alguns dos interferentes poliatômicos que podem afetar a determinação dos analitos de interesse: As, Cd, Cu, Cr, Pb, V e Zn.

Os espectros obtidos sem a introdução de gases na interface indicam as principais interferências espectrais que se originam no plasma de argônio (plasma seco) e quando se utiliza HNO<sub>3</sub>, HCl, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>2</sub>OH.HCl e NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO no preparo de amostras.

Os espectros foram obtidos nas regiões de razões massa/carga de 0 até 150, e observou-se que não ocorreu a formação de espécies poliatômicas em razões massa/carga maiores que 84, assim como observado por TAN e HORLICK (1986).

Nas Figuras 1.7 a 1.12, observa-se que todos os espectros obtidos são essencialmente idênticos, apresentando espécies como <sup>12</sup>C<sup>+</sup>, <sup>14</sup>N<sup>+</sup>, <sup>16</sup>O<sup>+</sup>, <sup>16</sup>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, <sup>16</sup>OH<sub>3</sub><sup>+</sup>, <sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, <sup>36</sup>Ar<sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>, <sup>40</sup>ArH<sup>+</sup>, entre outras, sendo a maioria proveniente do plasma de Ar, água e ar (MONTASER, 1998). Porém as intensidades de sinal para algumas espécies são diferentes dependendo do meio, como por exemplo, o sinal <sup>12</sup>C<sup>+</sup> é maior, cerca de uma ordem de grandeza, nos meios de CH<sub>3</sub>COOH (Figura 1.10) e NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO (Figura 1.12), o que era de se esperar já que o carbono faz parte da constituição química destes reagentes. Esses meios também apresentaram espécies poliatômicas formadas a partir do carbono, tais como <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup> e <sup>40</sup>Ar<sup>13</sup>C<sup>+</sup>, que interferem diretamente na determinação dos isótopos mais abundantes do cromo (<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup> - 83,789% e <sup>53</sup>Cr<sup>+</sup> - 9,501%).

Os espectros do HCl (Figura 1.9) e NH<sub>2</sub>OH.HCl (Figura 1.11) apresentaram espécies formadas a partir do íon cloreto tais como <sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>, <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup> e <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>, os quais aumentaram a complexidade do espectro de fundo. Espécies

como  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , interferem diretamente na determinação do isótopo mais abundante do vanádio ( $^{51}\text{V}^+$  - 99,76%) e de arsênio ( $^{75}\text{As}^+$  - 100%).

TABELA 1.7: Interferências poliatômicas dos isótopos dos elementos em estudo (MAY e WIEDMEYER, 1998).

Isótopo	Abundância (%)	Interferente
$^{51}\text{V}^+$	99,75	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{14}\text{NH}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ , $^{34}\text{S}^{17}\text{O}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	83,76	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$ , $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$
$^{53}\text{Cr}^+$	9,501	$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$ , $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ , $^{36}\text{S}^{17}\text{O}^+$ , $\text{H}^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$
$^{63}\text{Cu}^+$	69,1	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$ , $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ , $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ca}^+$
$^{65}\text{Cu}^+$	30,9	$^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$ , $^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$ , $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ , $^{32}\text{S}^{33}\text{S}^+$ , $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^+$
$^{64}\text{Zn}^+$	48,89	$^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}^+$ , $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ , $^{46}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$ , $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ , $^{32}\text{S}_2^+$ , $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$
$^{66}\text{Zn}^+$	27,81	$^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}^+$ , $^{33}\text{S}_2^+$ , $^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$ , $^{32}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$
$^{67}\text{Zn}^+$	4,1	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$ , $^{36}\text{Ar}^{31}\text{P}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{14}\text{NH}^+$ , $^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$ , $^{33}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$ , $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{OH}^+$
$^{68}\text{Zn}^+$	18,8	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$ , $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ , $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$ , $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2^+$ , $^{34}\text{S}_2^+$ , $^{32}\text{S}^{36}\text{S}^+$
$^{75}\text{As}^+$	100	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{23}\text{Na}^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$
$^{110}\text{Cd}^+$	12,49	$^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}_2$
$^{111}\text{Cd}^+$	12,8	$^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}_2\text{H}^+$
$^{112}\text{Cd}^+$	24,1	$^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}_2^+$ , $^{40}\text{Ar}_2^{16}\text{O}_2^+$
$^{113}\text{Cd}^+$	12,22	$^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ , $^{40}\text{Ar}_2^{16}\text{O}_2\text{H}^+$
$^{114}\text{Cd}^+$	28,7	$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ , $^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$
$^{206}\text{Pb}^+$	24,1	$^{190}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$
$^{207}\text{Pb}^+$	22,1	$^{191}\text{Ir}^{16}\text{O}^+$
$^{208}\text{Pb}^+$	52,4	$^{192}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$



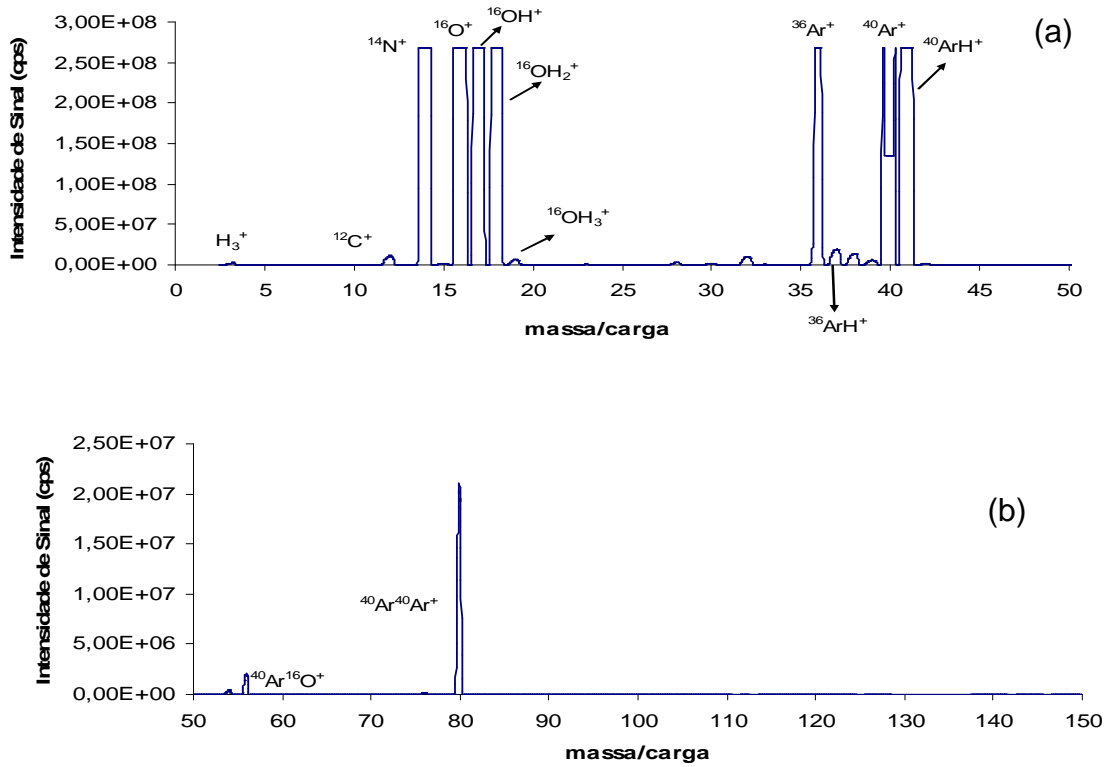


FIGURA 1.7: Espectros de fundo do plasma seco (sem amostra) – sem adição de gases na interface. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

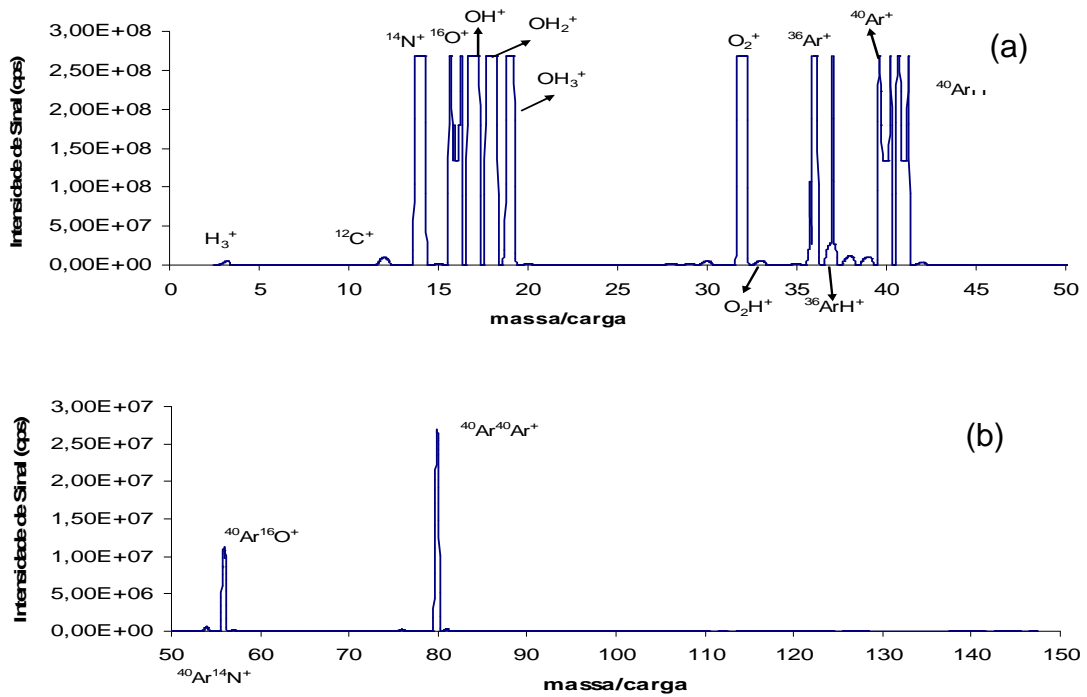


FIGURA 1.8: Espectros de fundo do  $\text{HNO}_3$  – sem adição de gases na interface. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

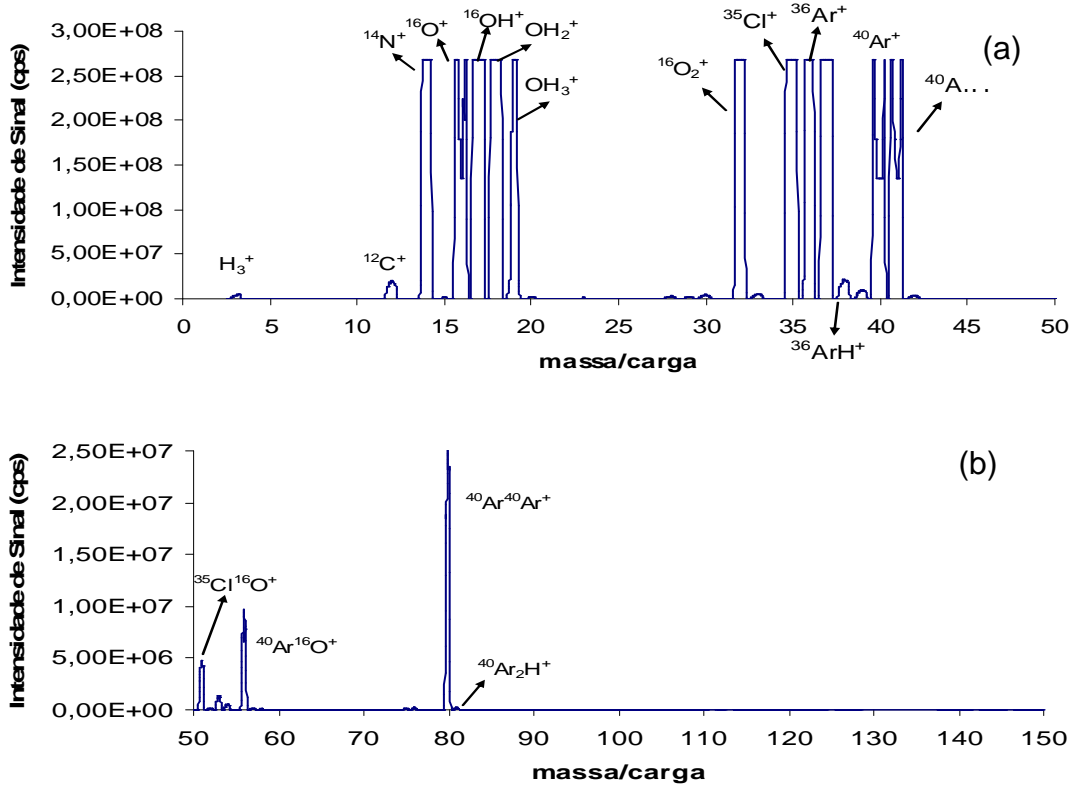


FIGURA 1.9: Espectros de fundo do HCl – sem adição de gases na interface. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

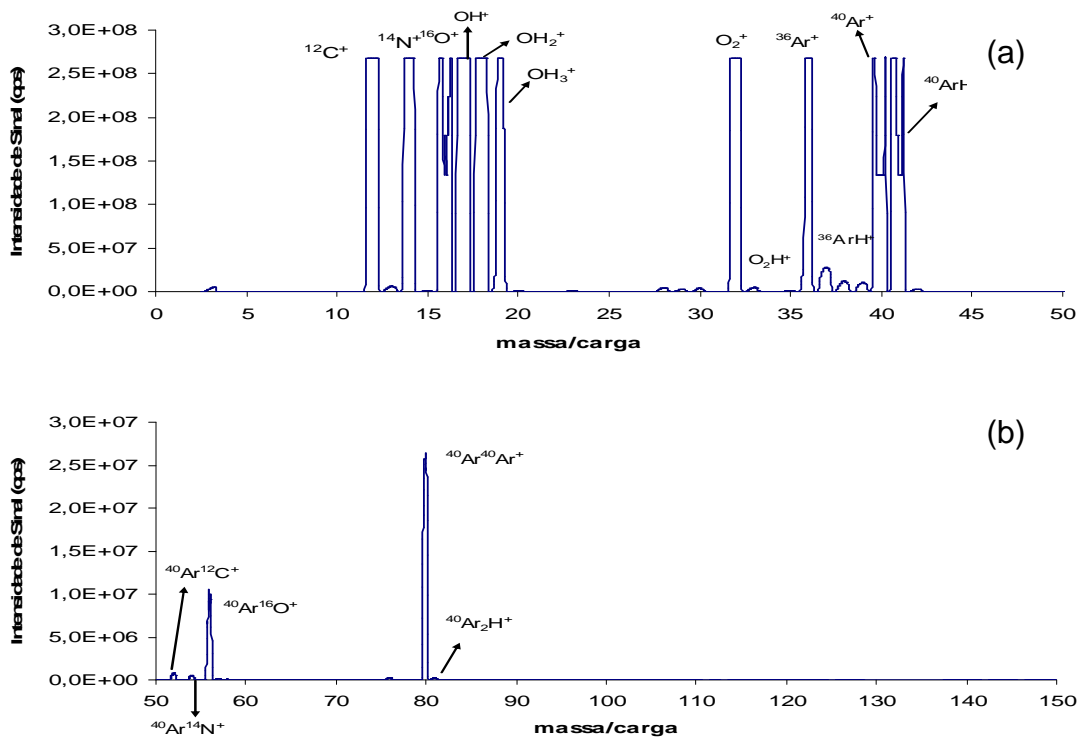


FIGURA 1.10: Espectros de fundo do CH<sub>3</sub>COOH – sem adição de gases na interface. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

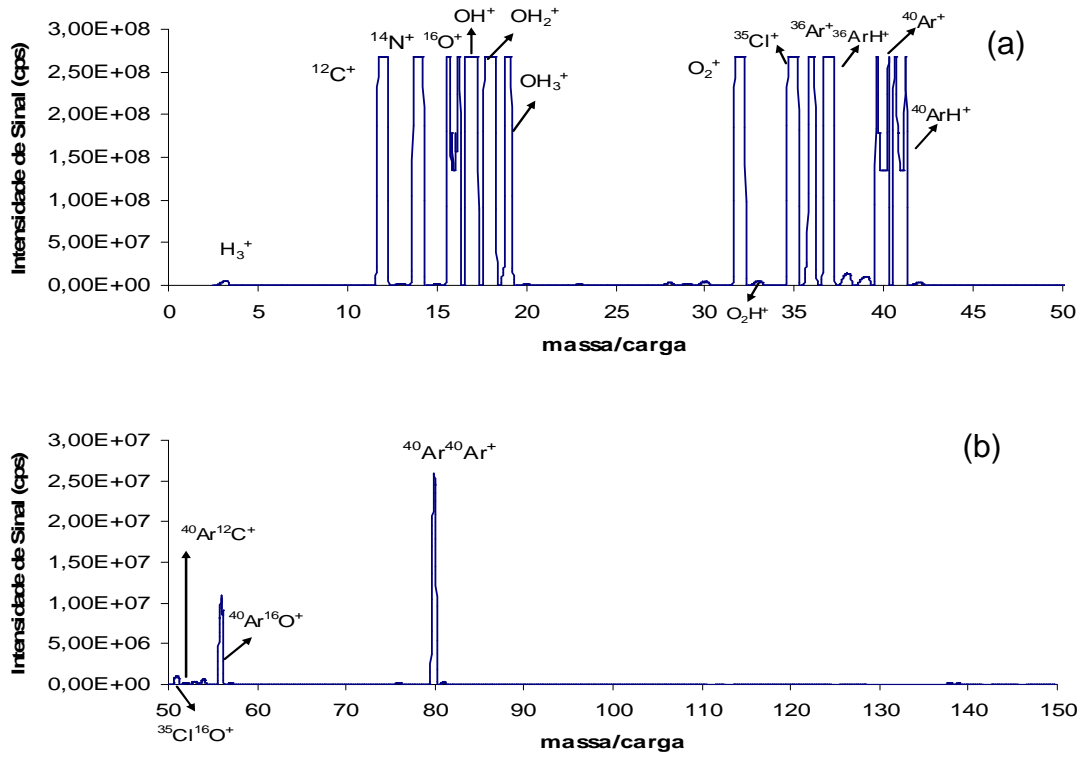


FIGURA 1.11: Espectros de fundo do  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  – sem adição de gases na interface. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

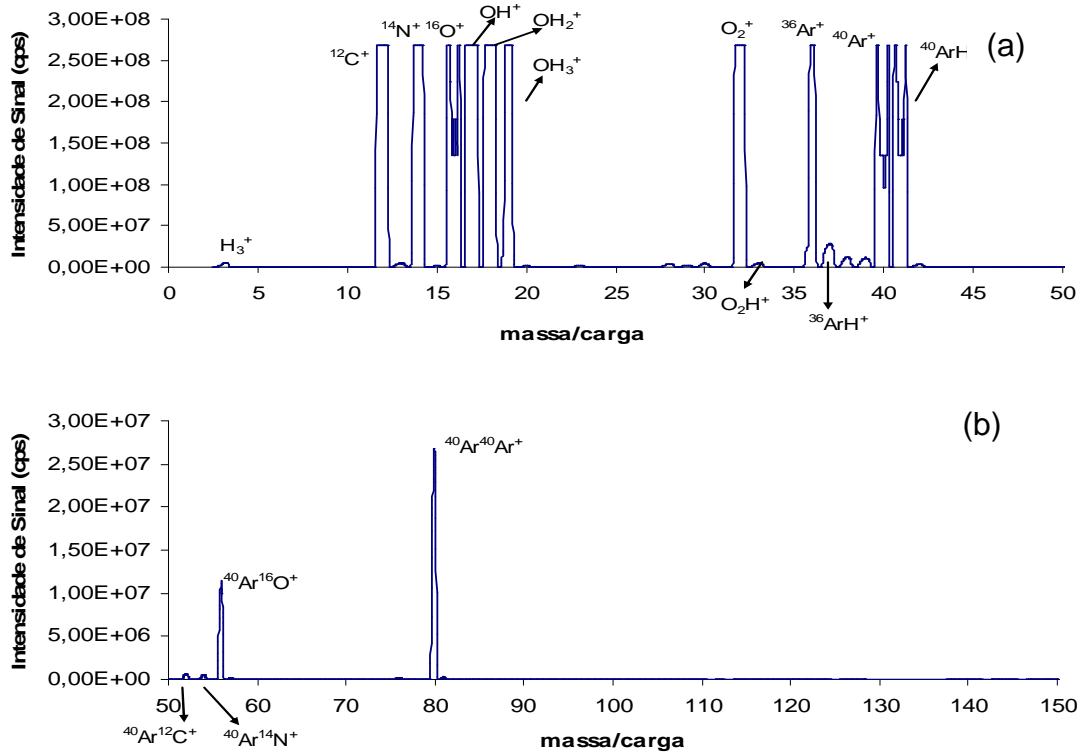


FIGURA 1.12: Espectros de fundo do  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  – sem adição de gases na interface. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

Assim, foi observado que os próprios reagentes utilizados no preparo das amostras fornecem espécies poliatômicas que interferem na determinação de alguns analitos, como  $^{51}\text{V}^+$ ,  $^{52}\text{Cr}^+$  e  $^{75}\text{As}^+$ . Com isso é necessário utilizar alternativas para reduzir ou eliminar o efeito dessas espécies na determinação desses analitos, como a introdução de gases na interface (CRI).

Os gases utilizados foram  $\text{H}_2$  e He, introduzidos nos cones de amostragem e no skimmer. As vazões utilizadas foram previamente otimizadas para obter a melhor remoção de interferentes, que foram  $60 \text{ mL min}^{-1}$  para o  $\text{H}_2$  e  $80 \text{ mL min}^{-1}$  para o He.

As condições do plasma nas aberturas dos cones são ideais para a ocorrência de reações e colisões. As altas densidade e temperatura do plasma levam à uma elevada frequência de colisão/reação entre os íons interferentes e os gases injetados. Assim, espécies poliatômicas são destruídas ou removidas antes de serem extraídas para a interface  $90^\circ$  (KALINITCHENKO *et al.*, 2008).

A introdução de  $\text{H}_2$  ou He no cone de amostragem se mostrou ineficiente, nas vazões estudadas ( $60 \text{ mL min}^{-1}$  e  $80 \text{ mL min}^{-1}$ , respectivamente), na remoção das espécies que se formaram a partir do plasma de Ar, da água, do ar, e dos reagentes utilizados. As mesmas espécies encontradas nos espectros obtidos sem a introdução de gases na interface foram encontradas quando se injetou gases neste cone, o que pode ser observado nas Figuras 1.13 a 1.24.

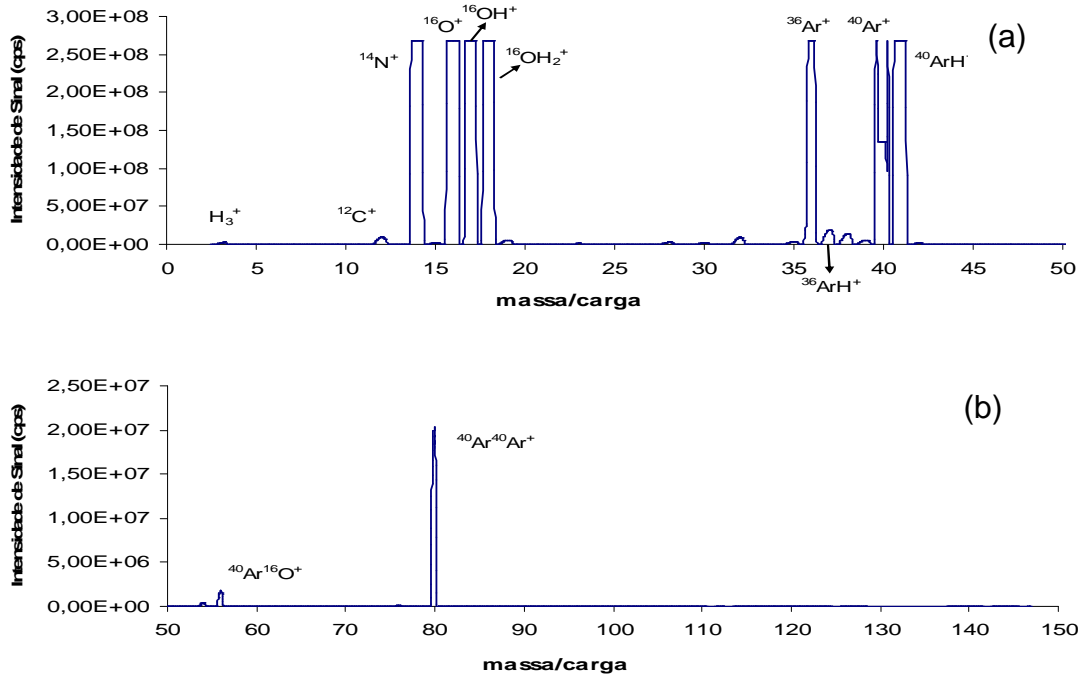


FIGURA 1.13: Espectros de fundo do plasma seco (sem amostra) – adição de  $H_2$  no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

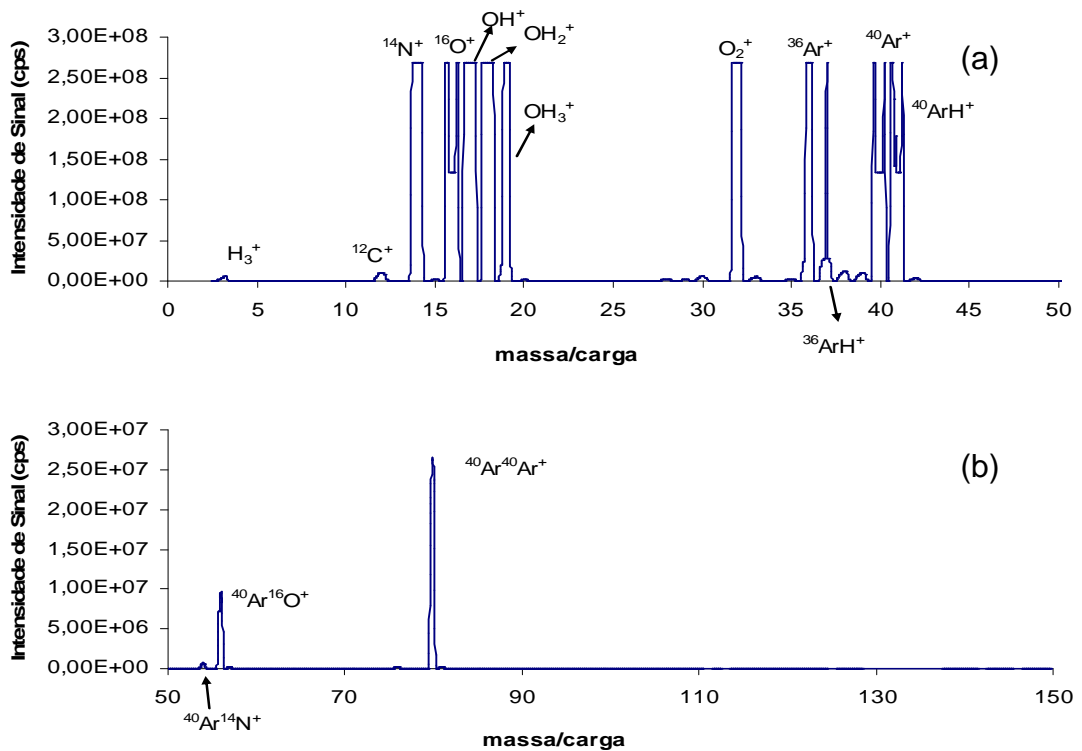


FIGURA 1.14: Espectros de fundo do  $HNO_3$  – adição de  $H_2$  no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

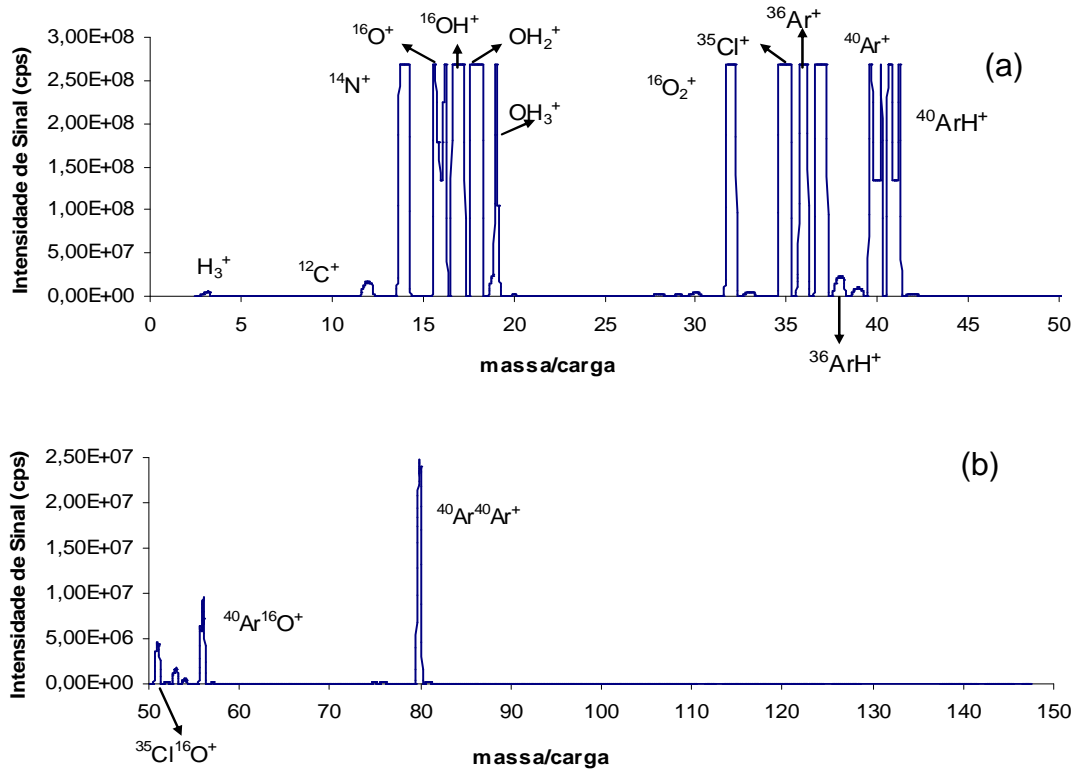


FIGURA 1.15: Espectros de fundo do HCl – adição de H<sub>2</sub> no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

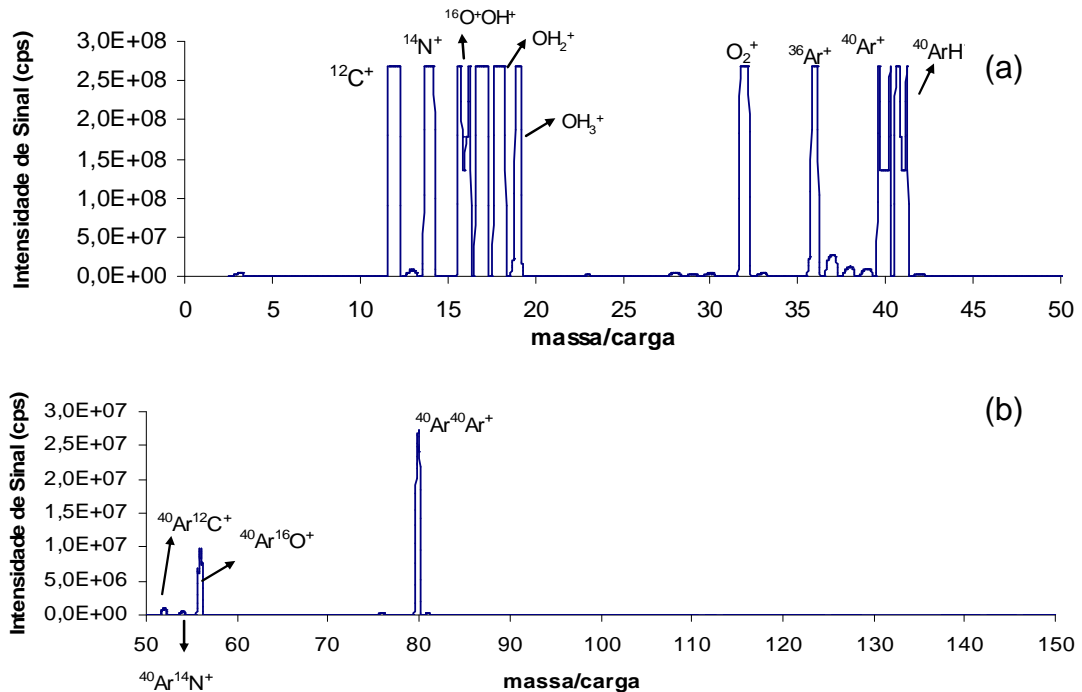


FIGURA 1.16: Espectros de fundo do CH<sub>3</sub>COOH – adição de H<sub>2</sub> no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

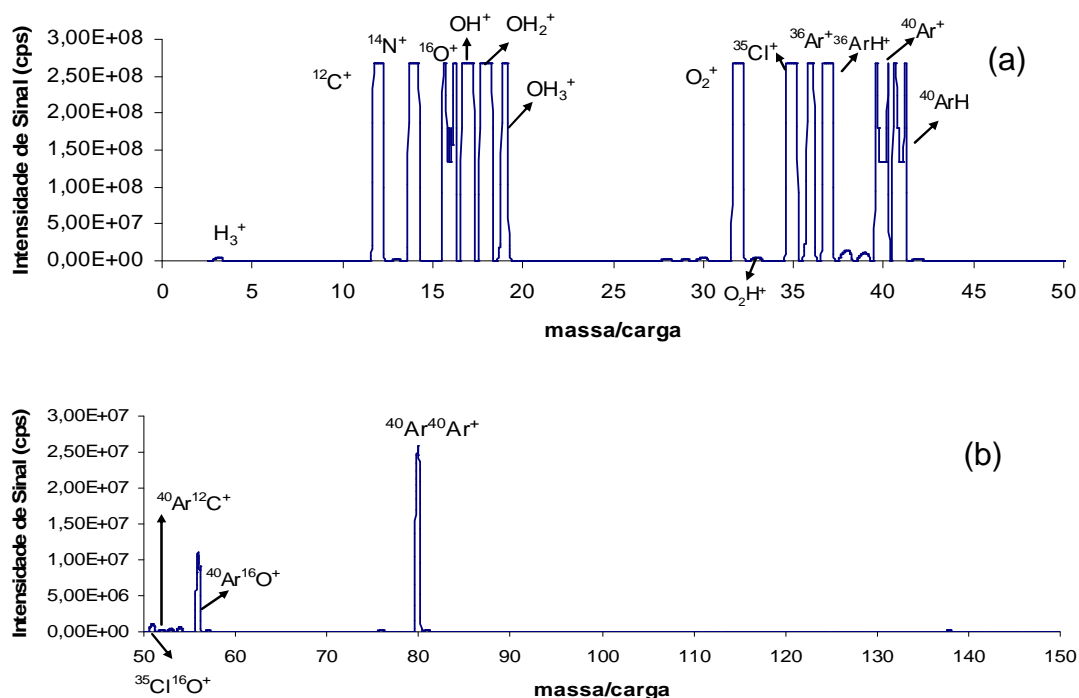


FIGURA 1.17: Espectros de fundo do  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  – adição de  $\text{H}_2$  no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

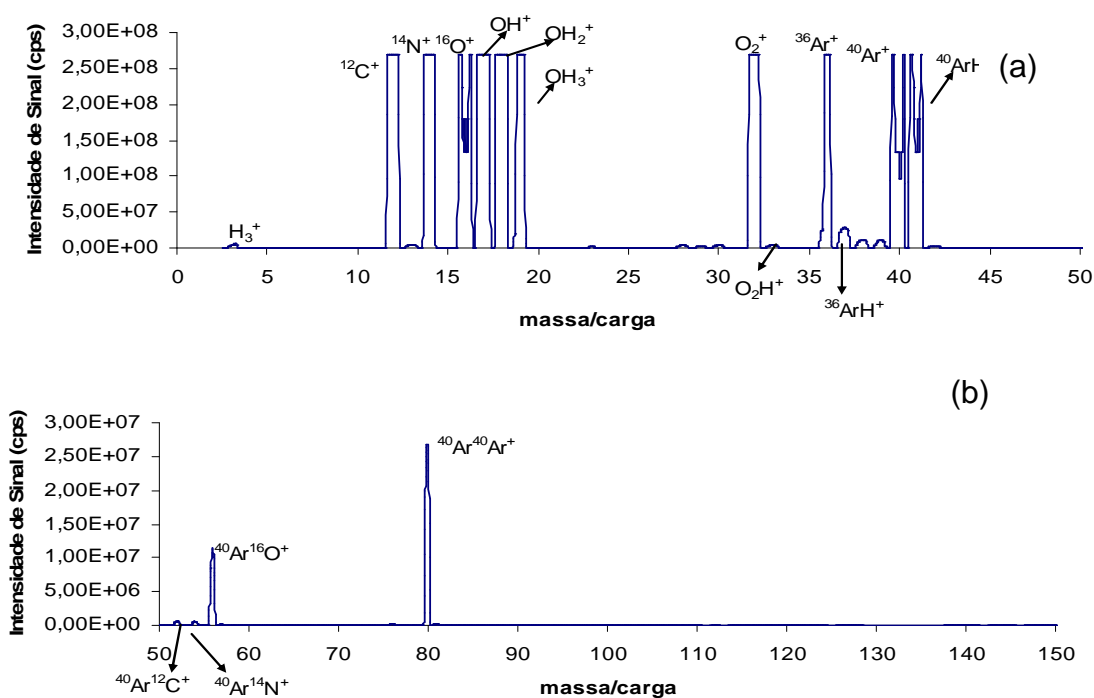


FIGURA 1.18: Espectros de fundo do  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  – adição de  $\text{H}_2$  no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

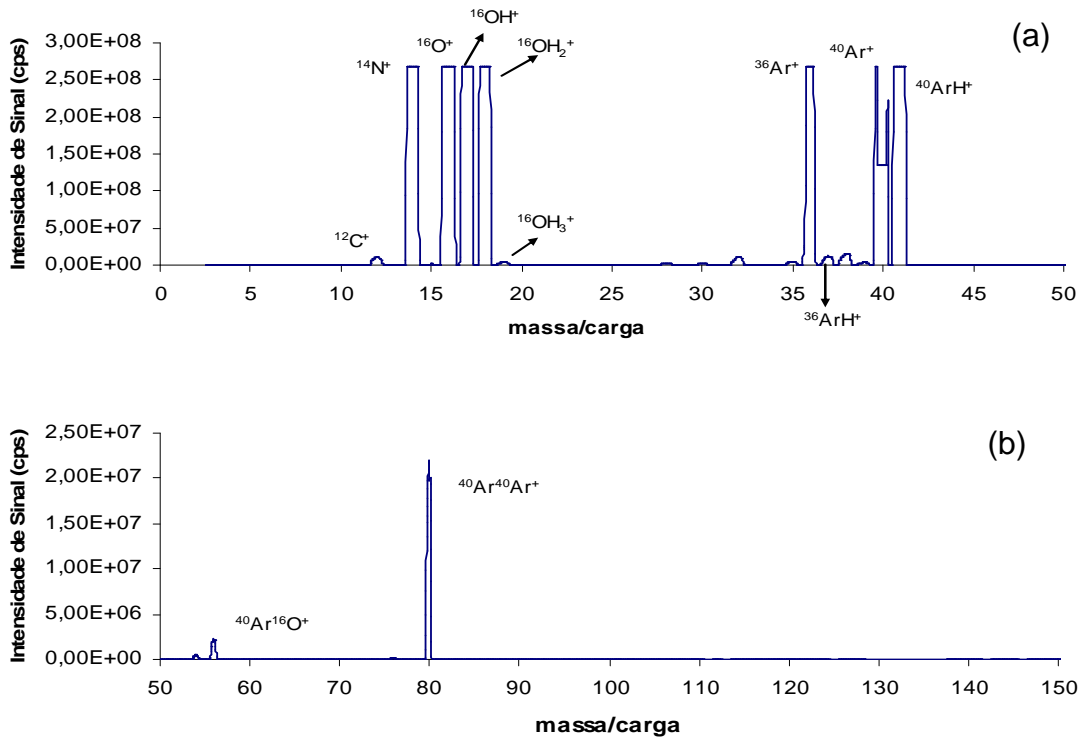


FIGURA 1.19: Espectros de fundo do plasma seco – adição de He no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

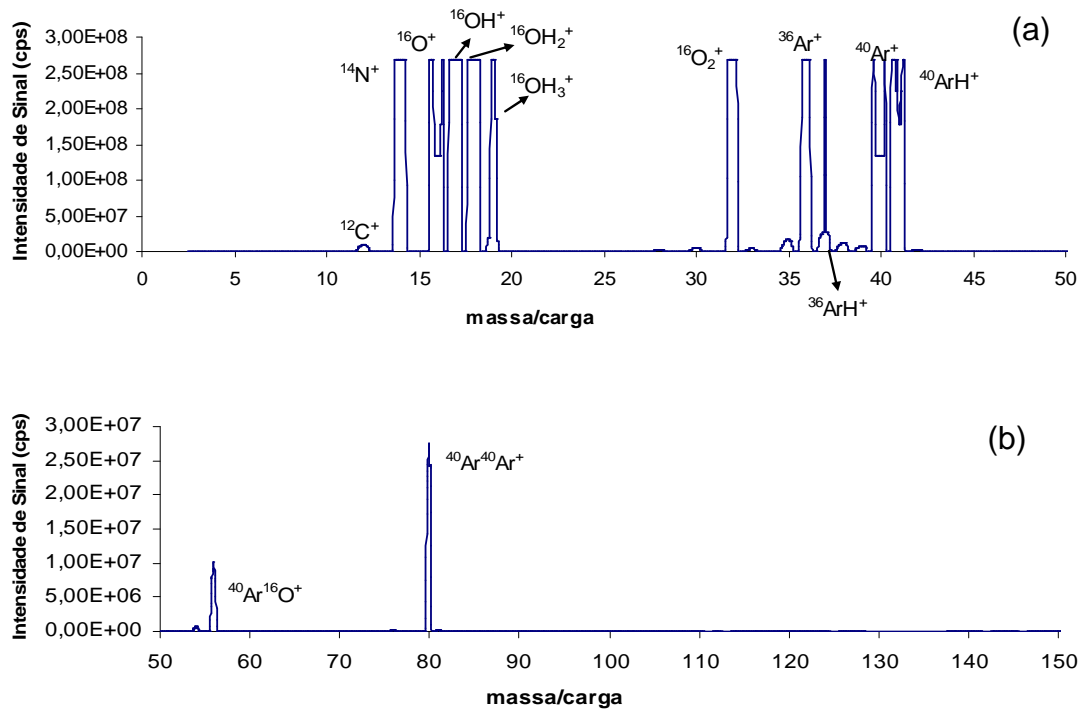


FIGURA 1.20: Espectros de fundo do HNO<sub>3</sub> – adição de He no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).



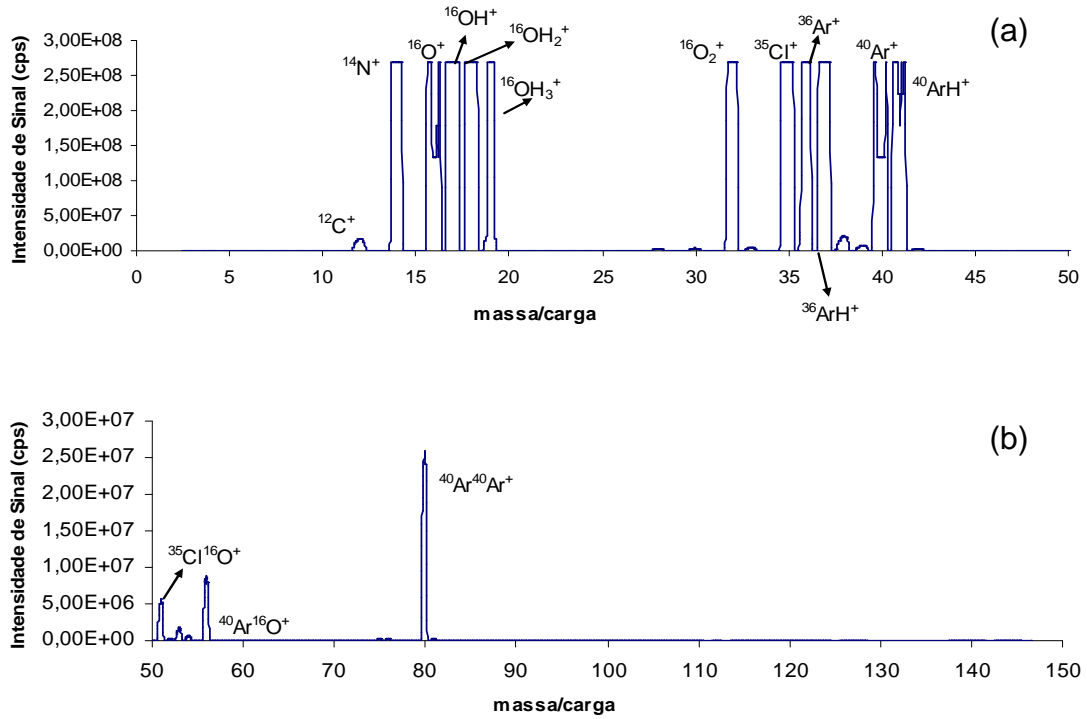


FIGURA 1.21: Espectros de fundo do HCl – adição de He no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

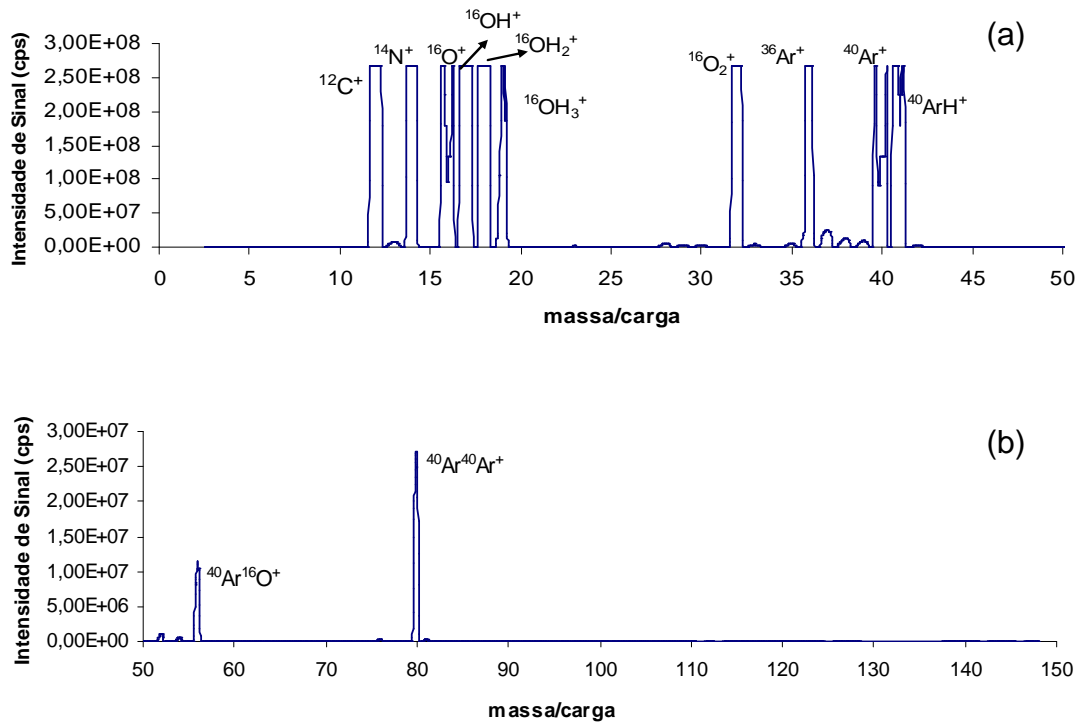


FIGURA 1.22: Espectros de fundo do CH<sub>3</sub>COOH – adição de He no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

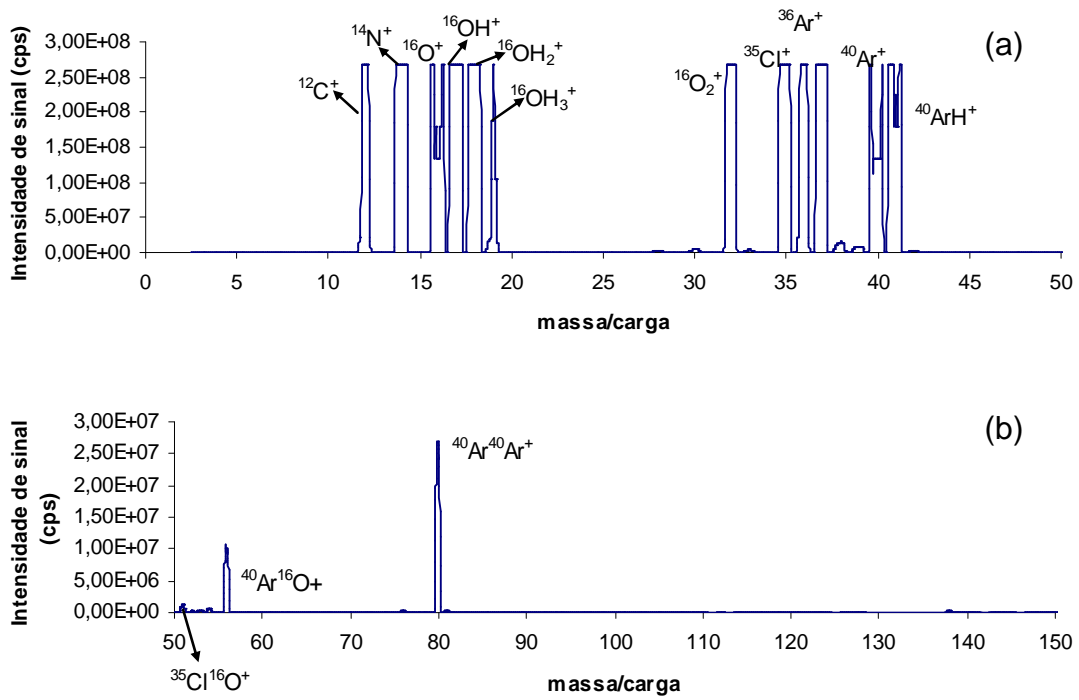


FIGURA 1.23: Espectros de fundo do  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  – adição de He no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

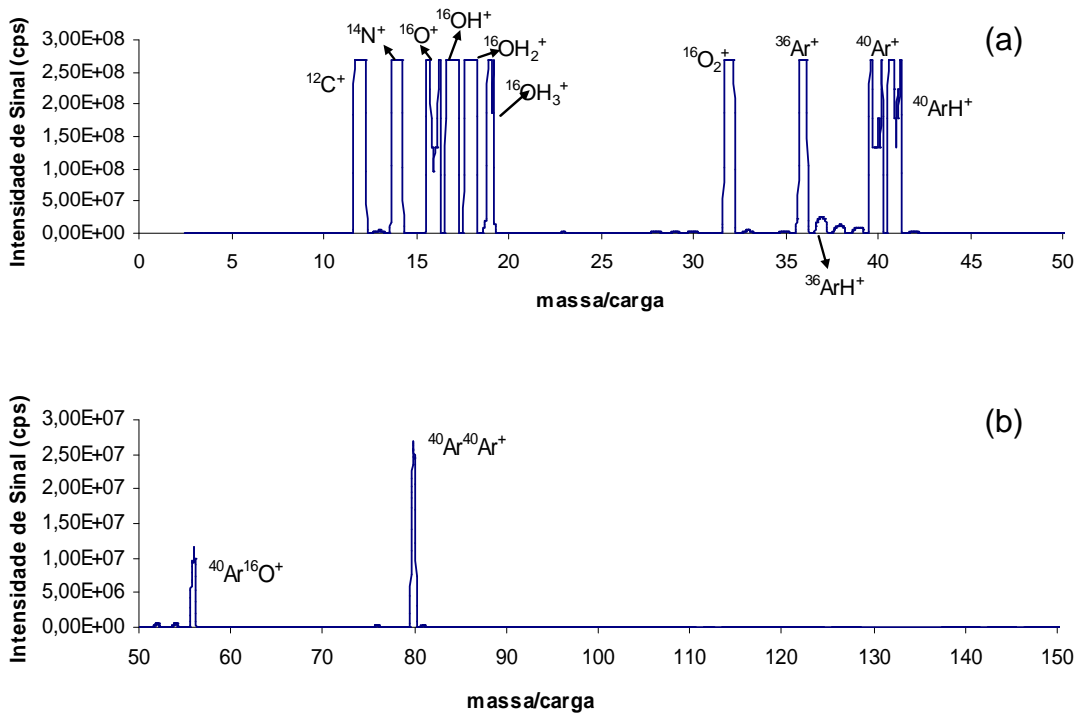


FIGURA 1.24: Espectros de fundo do  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  – adição de He no cone de amostragem. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

Já a introdução de gases no skimmer se mostrou eficiente, tanto na remoção quando na redução de espécies interferentes (Figuras 1.25 a 1.36).

Quando se injetou H<sub>2</sub> no skimmer (Figuras 1.25 a 1.30), algumas espécies foram removidas ou a intensidade do sinal foi reduzida, como as espécies <sup>12</sup>C<sup>+</sup>, <sup>14</sup>N<sup>+</sup>, <sup>16</sup>O<sup>+</sup>, <sup>16</sup>OH<sup>+</sup>, <sup>16</sup>O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, <sup>36</sup>Ar<sup>+</sup> e <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>. Por outro lado, algumas espécies não sofrem nenhuma redução na intensidade de sinal, como <sup>16</sup>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, <sup>16</sup>OH<sub>3</sub><sup>+</sup>, <sup>40</sup>ArH<sup>+</sup> e <sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>. A introdução de H<sub>2</sub> no skimmer também favoreceu o aumento na intensidade de sinal das espécies H<sub>3</sub><sup>+</sup> e <sup>40</sup>Ar<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, o que também foi observado por FELDMANN *et al.* (1999a, 1999b). Nesses trabalhos os autores que utilizaram H<sub>2</sub> em uma célula colisão e reação, observaram que quando se utiliza esse gás ocorre a diminuição da intensidade de sinal de algumas espécies, principalmente espécies poliatômicas formadas com o Ar, porém houve aumento de sinal de outras ou houve a formação de novas espécies como hidretos.

No caso dos reagentes HCl (Figura 1.27) e NH<sub>2</sub>OH.HCl (Figura 1.29) que formam as espécies <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup> e <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>, observou-se que somente o sinal da espécie <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> apresentou redução com o uso do H<sub>2</sub>. Quando se utilizou o gás He no skimmer, observou-se uma redução do sinal de ambas as espécies presentes nestes reagentes (HCl – Figura 1.33 e NH<sub>2</sub>OH.HCl – Figura 1.35).

Em relação aos outros interferentes, observou-se que o He não foi eficiente na remoção de espécies como <sup>12</sup>C<sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>, nos reagentes CH<sub>3</sub>COOH (Figura 1.34) e NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>CHOO (Figura 1.36), o que acarretaria a formação da espécie <sup>40</sup>ArC<sup>12+</sup> que interfere na determinação de <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup> (83,79%), porém ocorre a redução do sinal desta espécie quando se utiliza He no skimmer.

Várias outras espécies poliatômicas sofrem redução e/ou eliminação do sinal quando se utiliza o He, como <sup>14</sup>N<sup>+</sup>, <sup>16</sup>OH<sup>+</sup>, <sup>16</sup>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, <sup>16</sup>OH<sub>3</sub><sup>+</sup>, <sup>36</sup>Ar<sup>+</sup>, <sup>36</sup>ArH<sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> e <sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>ArH<sup>+</sup>, nos vários meios estudados.

Comparativamente, ambos os gases foram eficientes na remoção de várias espécies poliatômicas que se formam nos diferentes reagentes estudados.

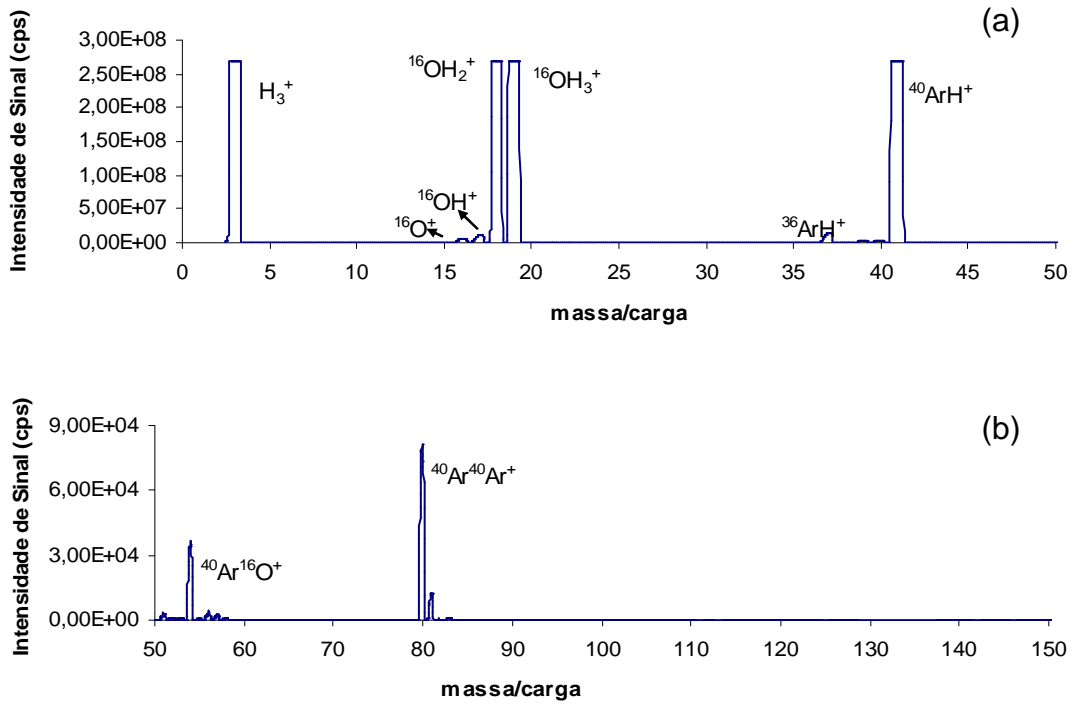


FIGURA 1.25: Espectros de fundo do plasma seco – adição de  $H_2$  no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

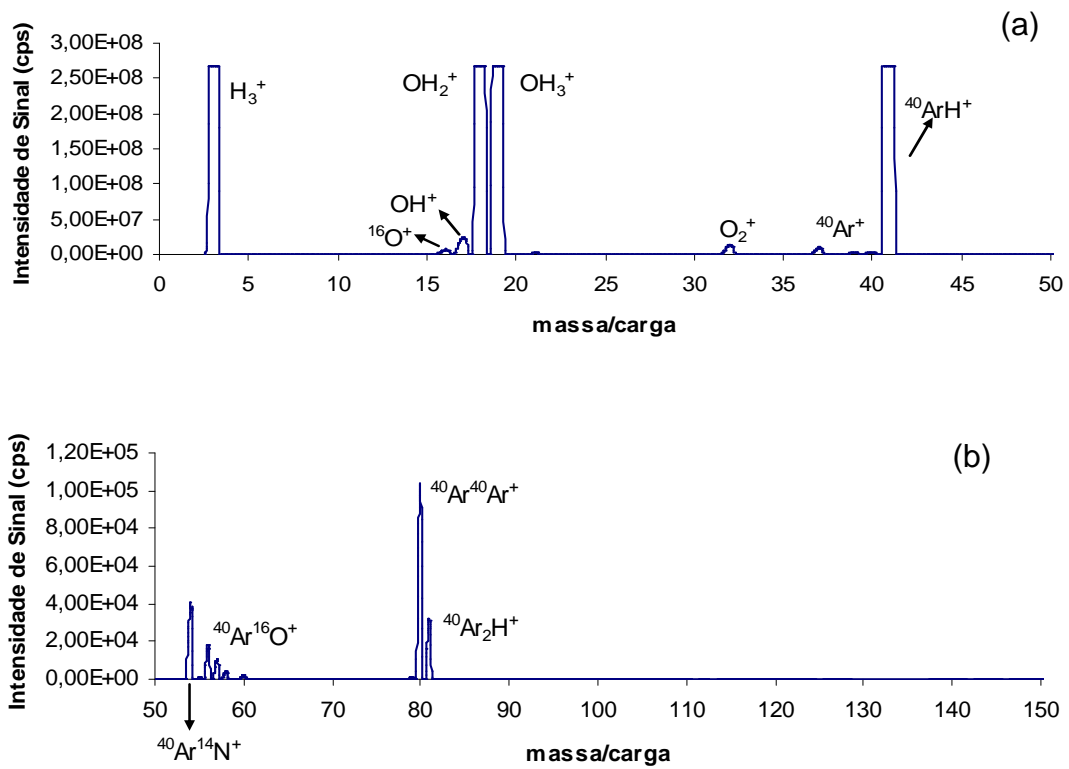


FIGURA 1.26: Espectros de fundo do  $HNO_3$  – adição de  $H_2$  no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

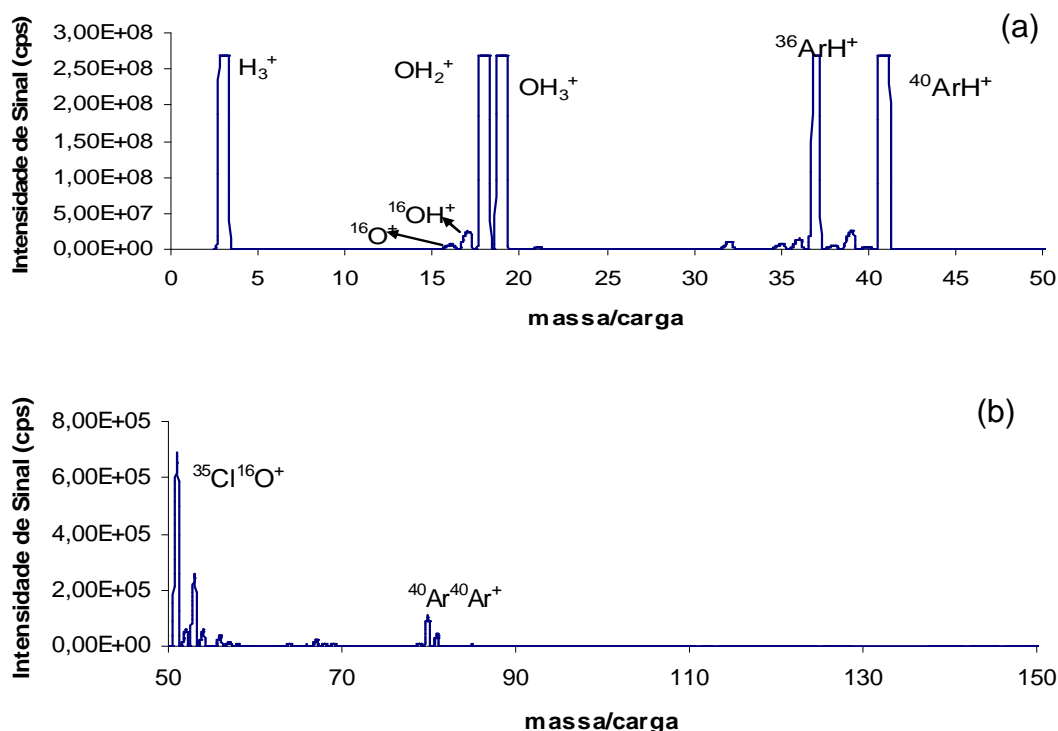


FIGURA 1.27: Espectros de fundo do HCl – adição de H<sub>2</sub> no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

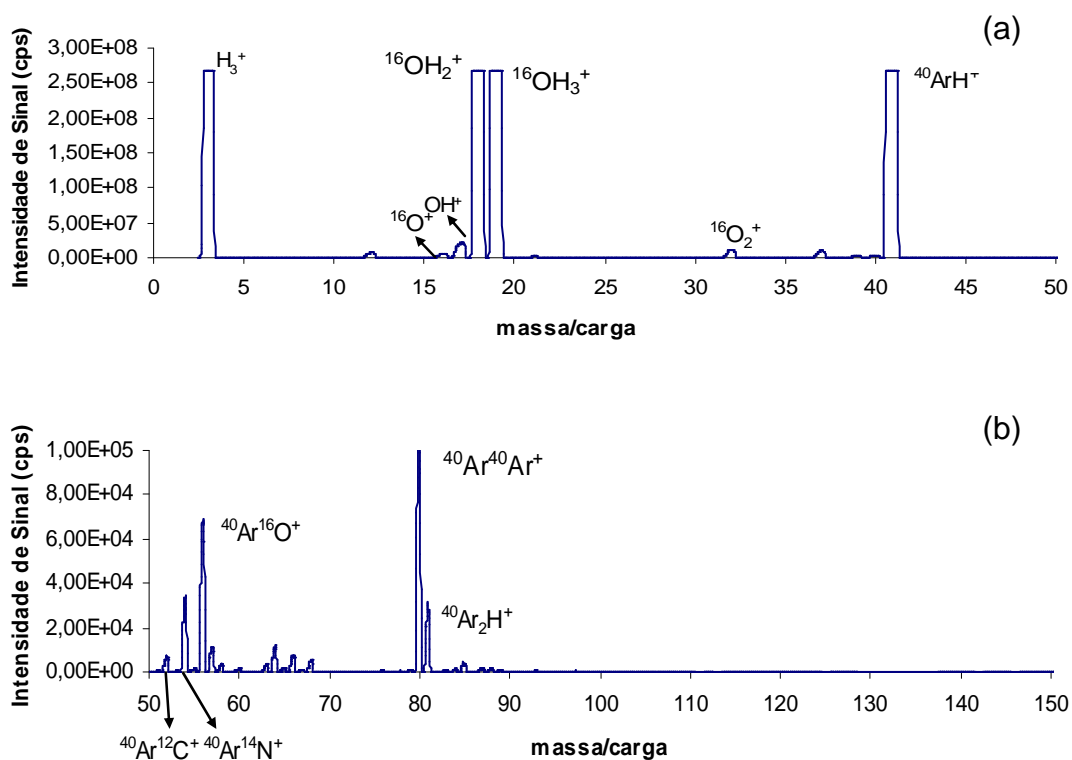


FIGURA 1.28: Espectros de fundo do CH<sub>3</sub>COOH – adição de H<sub>2</sub> no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

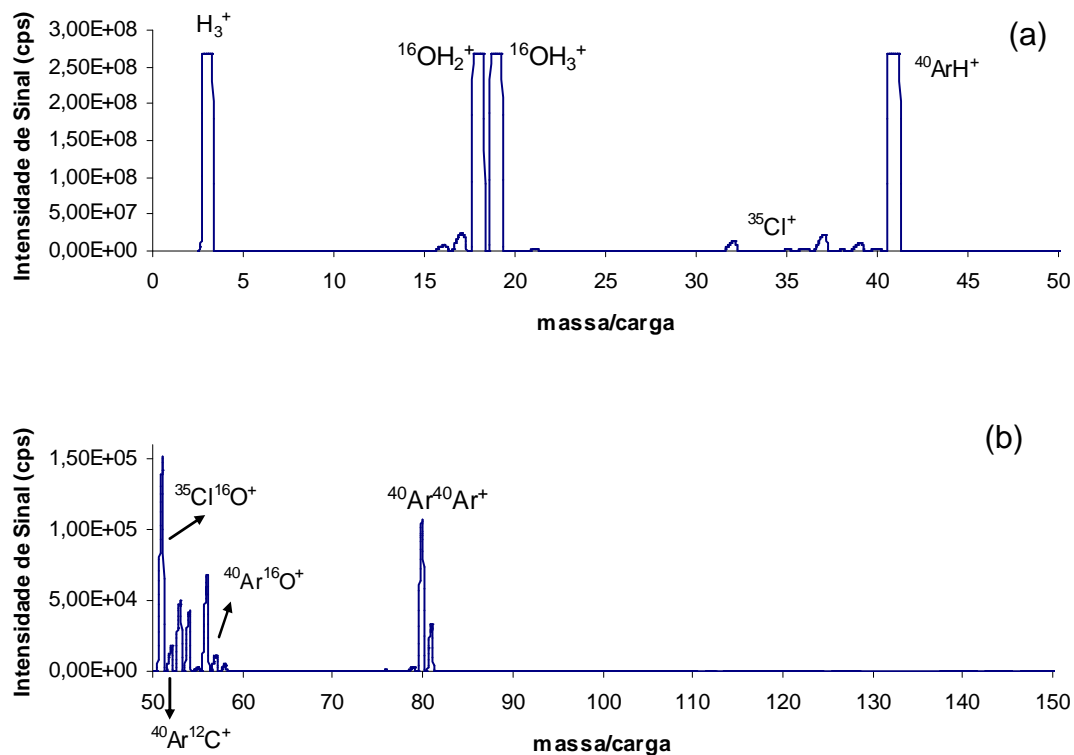


FIGURA 1.29: Espectros de fundo do  $NH_2OH.HCl$  – adição de  $H_2$  no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

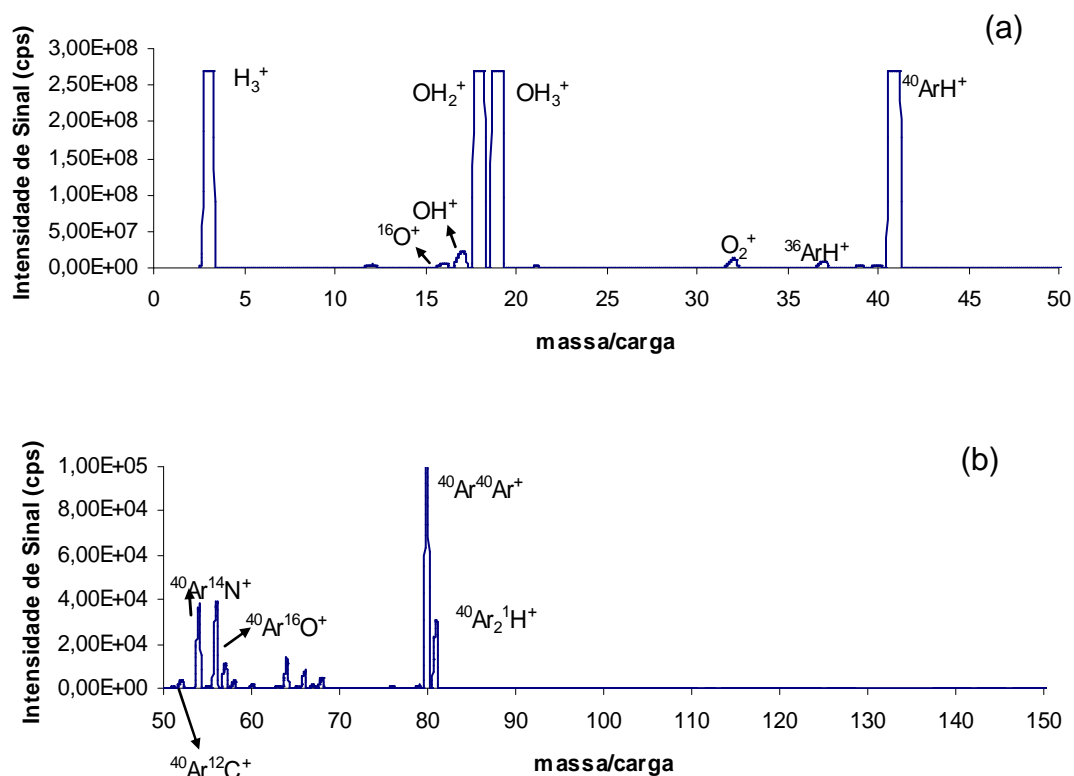


FIGURA 1.30: Espectros de fundo do  $NH_4CH_3COO$  – adição de  $H_2$  no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

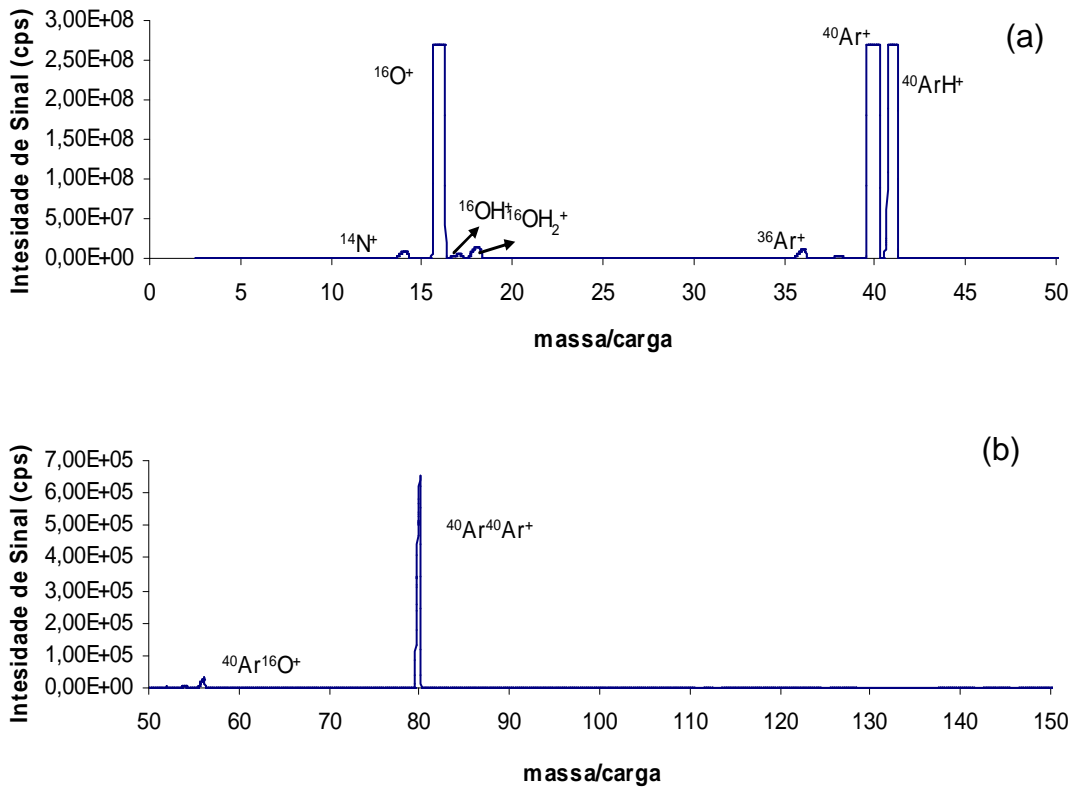


FIGURA 1.31: Espectros de fundo do plasma seco – adição de He no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

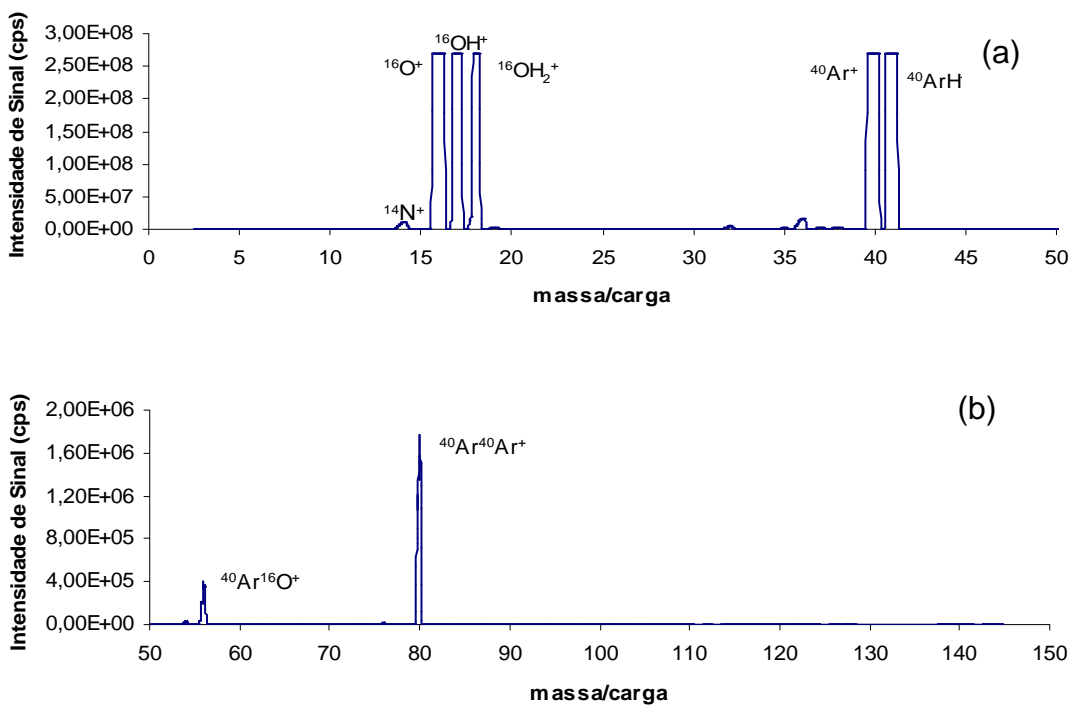


FIGURA 1.32: Espectros de fundo do  $\text{HNO}_3$  – adição de He no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

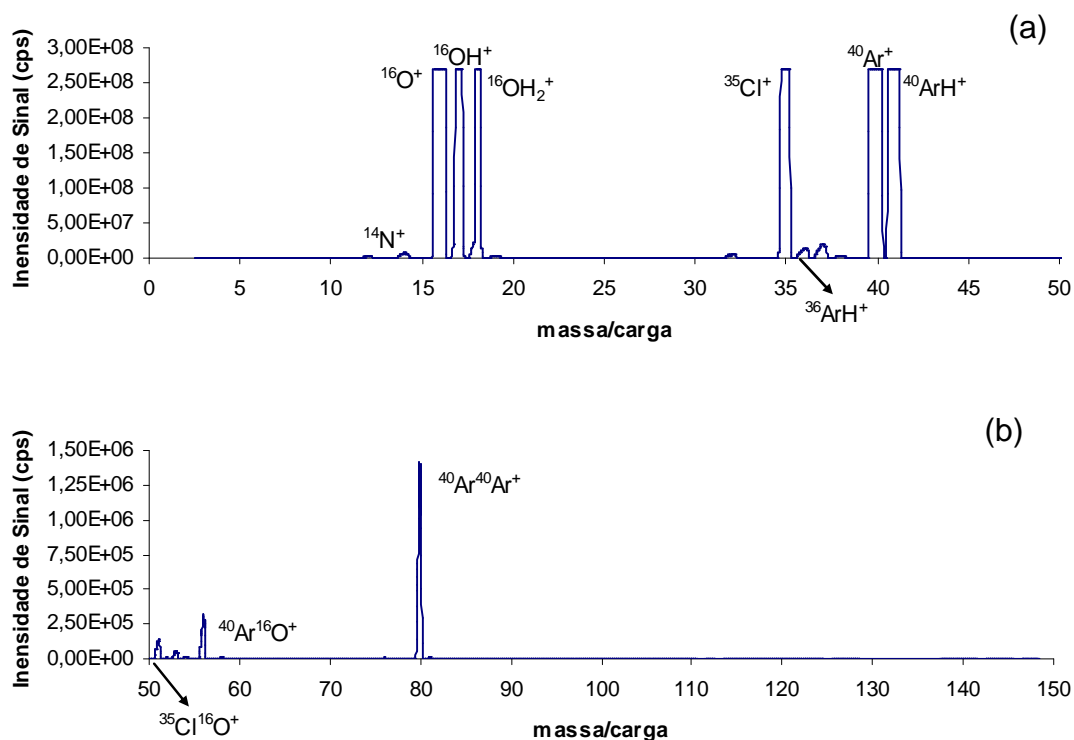


FIGURA 1.33: Espectros de fundo do HCl – adição de He no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

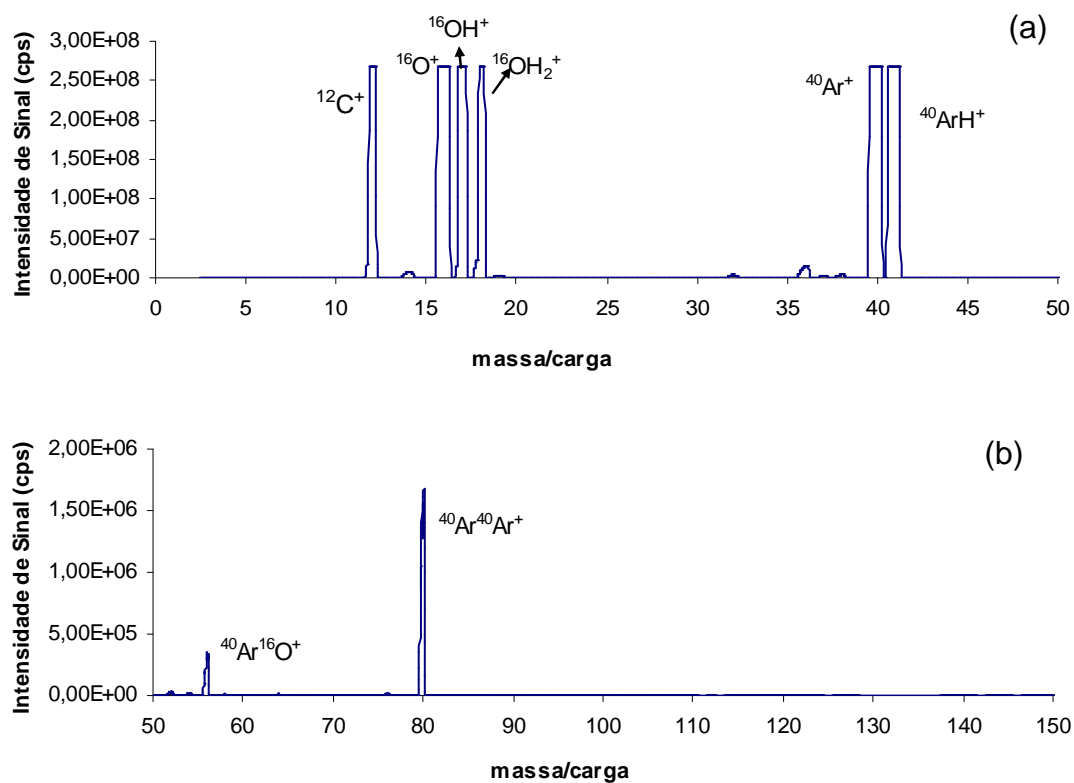


FIGURA 1.34: Espectros de fundo do CH<sub>3</sub>COOH – adição de He no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).



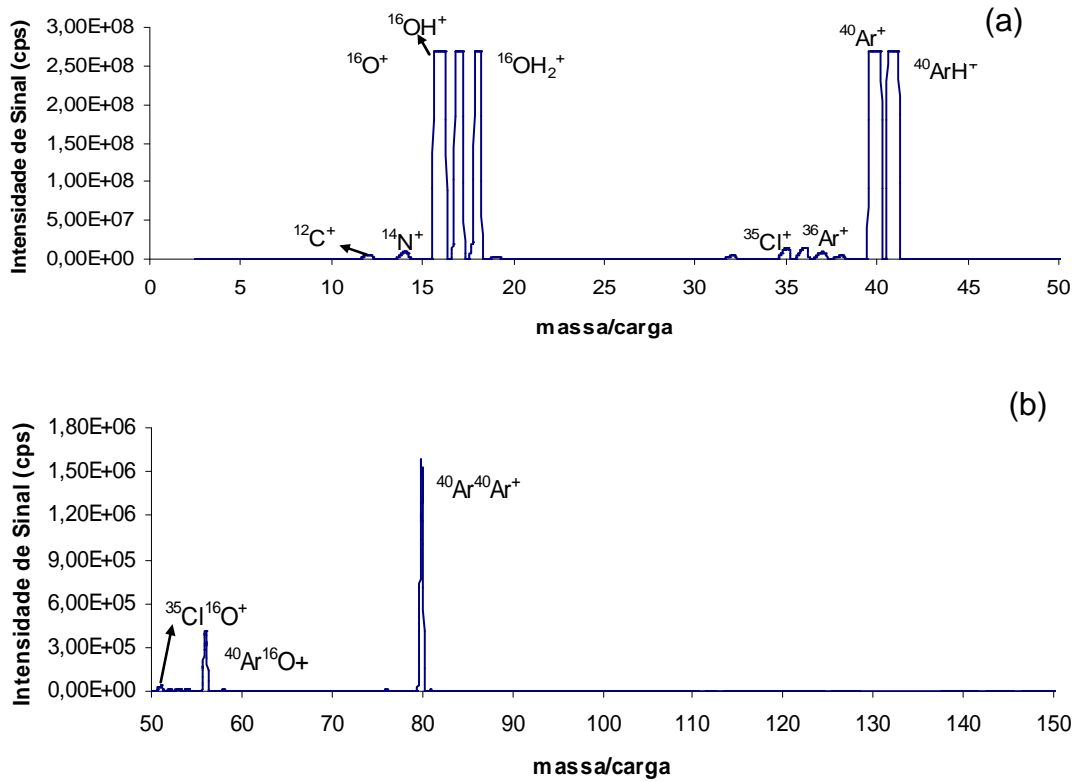


FIGURA 1.35: Espectros de fundo do  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  – adição de He no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

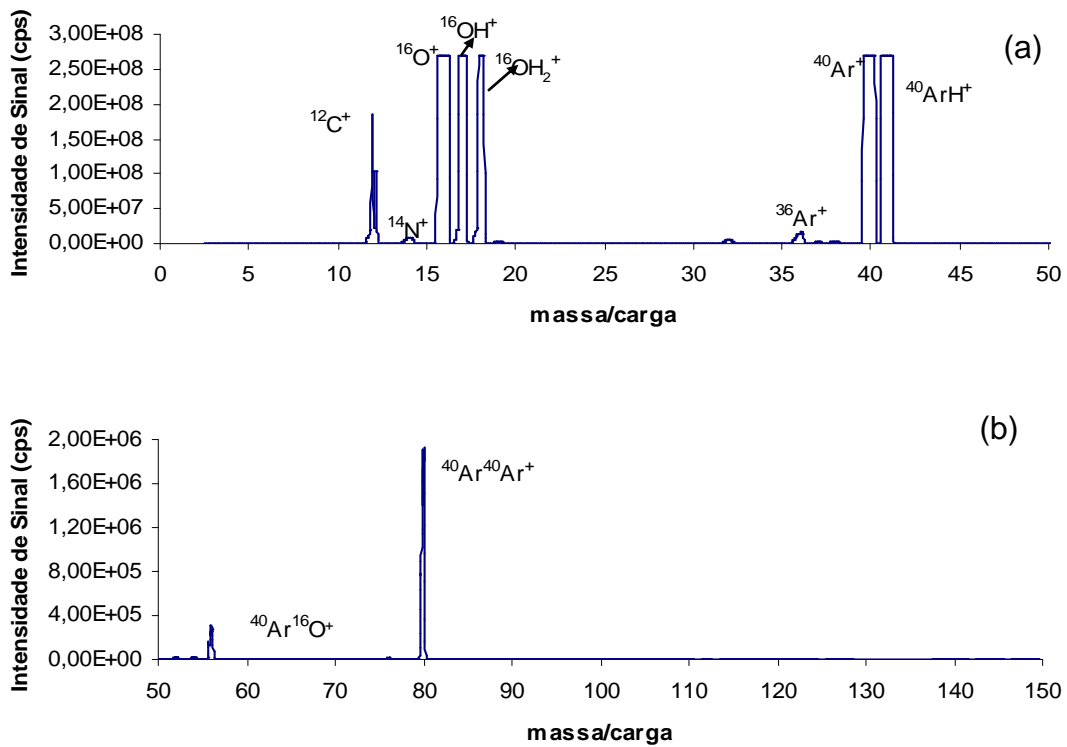


FIGURA 1.36: Espectros de fundo do  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  – adição de He no cone skimmer. Razão massa/carga 0 a 50 (a) e 50 a 150 (b).

## 1.5.2 MONITORAMENTO DO EFEITO DOS GASES SOBRE OS INTERFERENTES ORIGINADOS NO PREPARO DAS AMOSTRAS

Como observado, os reagentes utilizados na extração sequencial (ácido acético, cloridrato de hidroxilamina, acetato de amônio) geram espécies poliatômicas ( $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ) que interferem na análise de  $^{51}\text{V}^+$ ,  $^{52}\text{Cr}^+$  e  $^{75}\text{As}^+$ . Avaliou-se o comportamento dessas espécies interferentes frente à adição de gases nas aberturas dos cones de amostragem e skimmer, juntamente com o sinal do  $^{45}\text{Sc}^+$  que serviu como referência na avaliação da sensibilidade.

### 1.5.2.1 INTRODUÇÃO DE GÁS $\text{H}_2$ NO CONE DE AMOSTRAGEM

A Figura 1.37 mostra o comportamento da espécie poliatômica  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , obtido em meio de ácido acético quando  $\text{H}_2$  é introduzido na CRI através do cone de amostragem. Através dessa figura observa-se que a introdução de gás no cone de amostragem não teve efeito na redução e/ou eliminação do interferente, pois a intensidade do sinal não alterou quando se aumentou a vazão do gás de reação. É possível verificar também que o sinal do  $^{45}\text{Sc}^+$  não foi alterado quando se aumentou a vazão de gás na CRI. O mesmo comportamento ocorre com as espécies  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  em meio de cloridrato de hidroxilamina (Figura 1.38) e  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  em meio acetato de amônio (Figura 1.39).

A não eficiência da CRI utilizando o cone de amostragem pode ocorrer devido à concentração de íons neste cone ser menor do que no skimmer. Com isso seria necessária uma vazão de gás elevada, o que tornaria o seu uso impraticável para obter a remoção ou a eliminação de interferentes poliatômicos (KALINITCHENKO *et al.*, 2008), ou ainda a limitação cinética causada pelo curto tempo de residência, em torno de 3,5  $\mu\text{s}$ , dos íons na região entre o cone de amostragem e o skimmer (PEREIRA *et al.*, 2010).

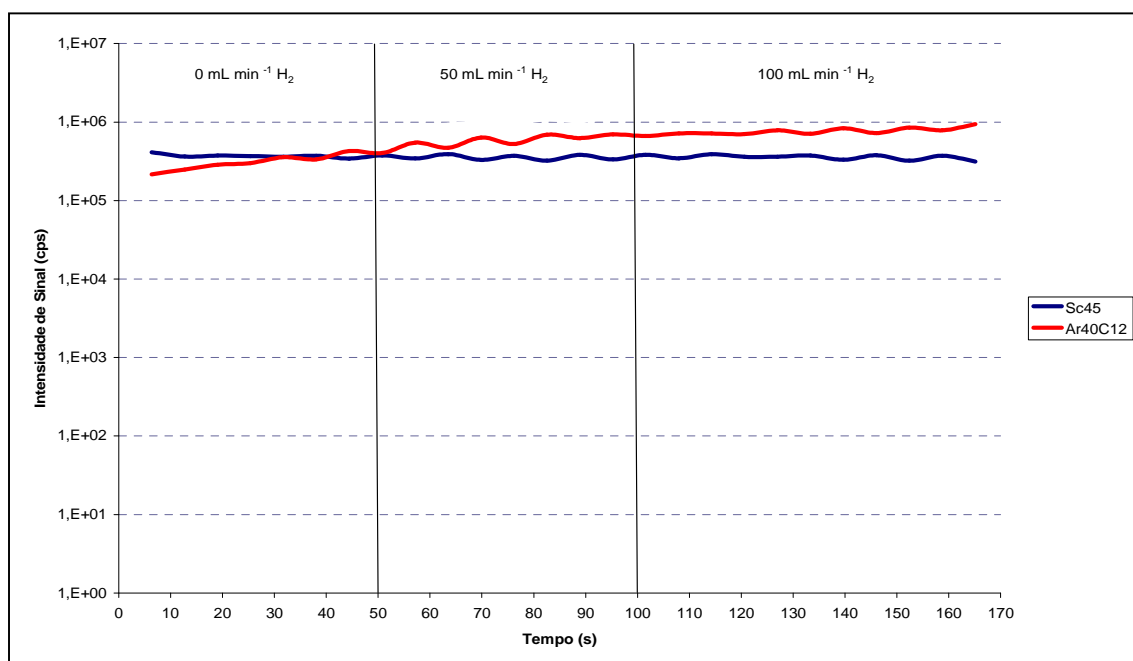


FIGURA 1.37: Intensidade de sinal da espécie poliatômica  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  em meio de ácido acético em função de diferentes vazões de  $\text{H}_2$  introduzido através do cone de amostragem.

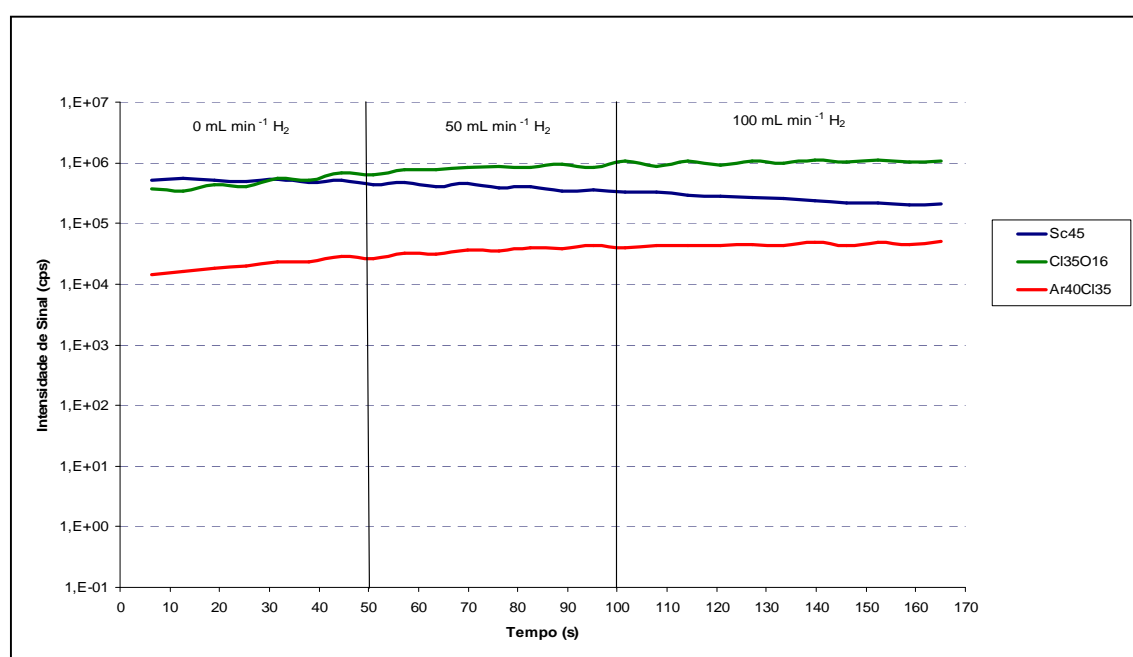


FIGURA 1.38: Intensidade de sinal das espécies poliatômicas  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  em meio de cloridrato de hidroxilamina em função de diferentes vazões de  $\text{H}_2$  introduzido através do cone de amostragem.

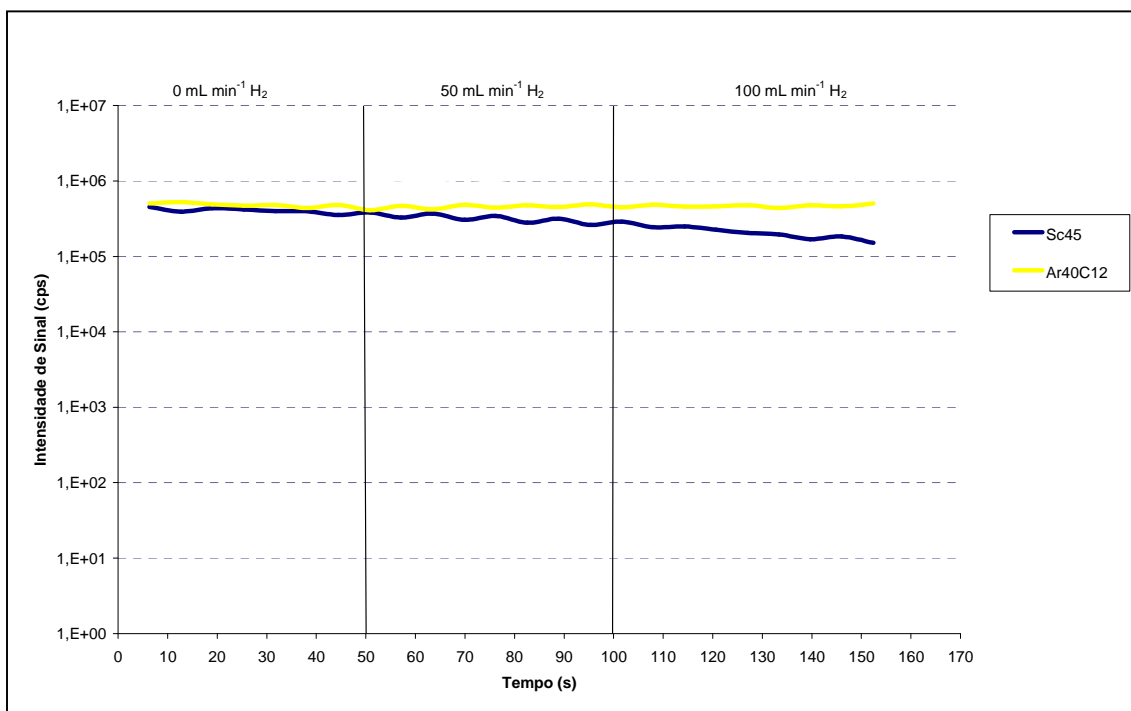


FIGURA 1.39: Intensidade de sinal da espécie poliatômica  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  em meio de acetato de amônio em função de diferentes vazões de  $\text{H}_2$  introduzido através do cone de amostragem.

### 1.5.2.2 INTRODUÇÃO DE GÁS $\text{H}_2$ E $\text{He}$ NO CONE SKIMMER

Através das Figuras 1.40 e 1.41, é possível observar que houve eficiência na redução do sinal do interferente  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , que se formou em meio ácido acético e acetato de amônio, quando  $\text{H}_2$  foi introduzido na CRI através do cone skimmer, pois a intensidade do sinal desta espécie diminuiu com o aumento da vazão de  $\text{H}_2$ , sendo reduzido a uma ordem de magnitude, em ambos os extratores, quando o fluxo de  $\text{H}_2$  foi de  $100 \text{ ml min}^{-1}$ .

O sinal do  $^{45}\text{Sc}^+$  também é reduzido, mas não com a mesma intensidade que o sinal do interferente. Essa perda de sensibilidade era esperada, pois assim como o interferente, o analito também perde energia à medida que colide com os gases na CRI (WANG e KALINITCHENKO, Advantage Note 1, Varian).

Já as Figuras 1.42 e 1.43 mostram o comportamento da espécie  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  em meio ácido acético e acetato de amônio, quando  $\text{He}$  é injetado no skimmer. É possível observar que, tanto a intensidade do sinal do íon poliatômico quanto do  $^{45}\text{Sc}^+$  diminuíram com o aumento da vazão de  $\text{He}$ , porém com

intensidades bem menores do que quando se utilizou H<sub>2</sub>, indicando que esse último teve uma melhor eficiência na destruição da espécie <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup> nesses meios extratores.

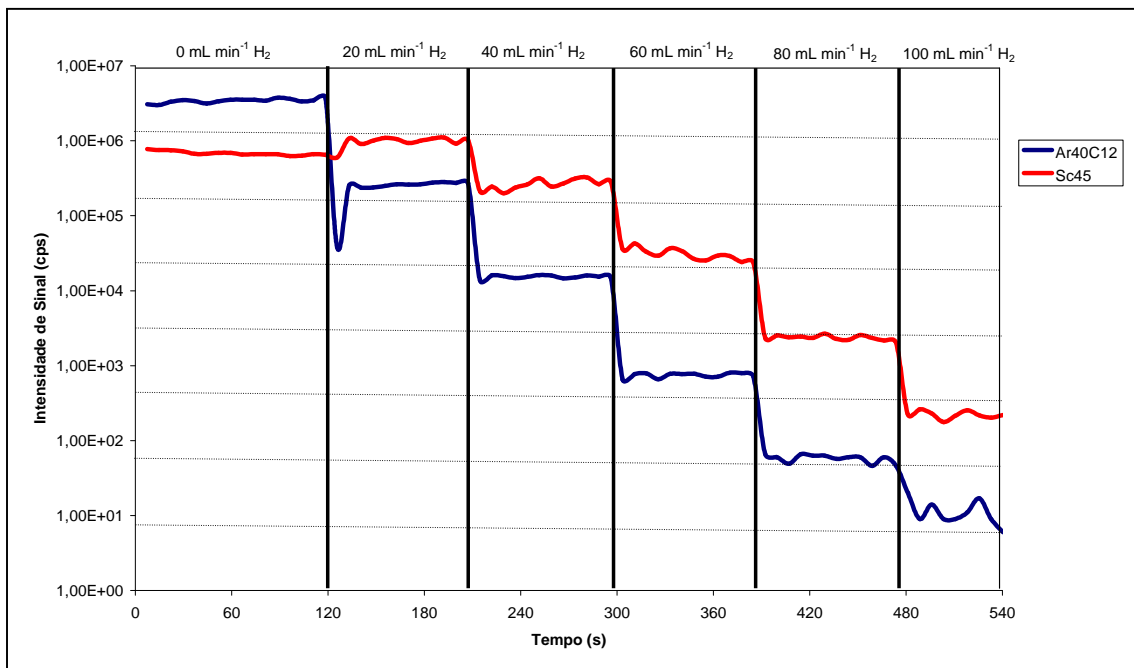


FIGURA 1.40: Intensidade de sinal da espécie poliatômica <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup> em meio de ácido acético em função de diferentes vazões de H<sub>2</sub> introduzido através do skimmer.

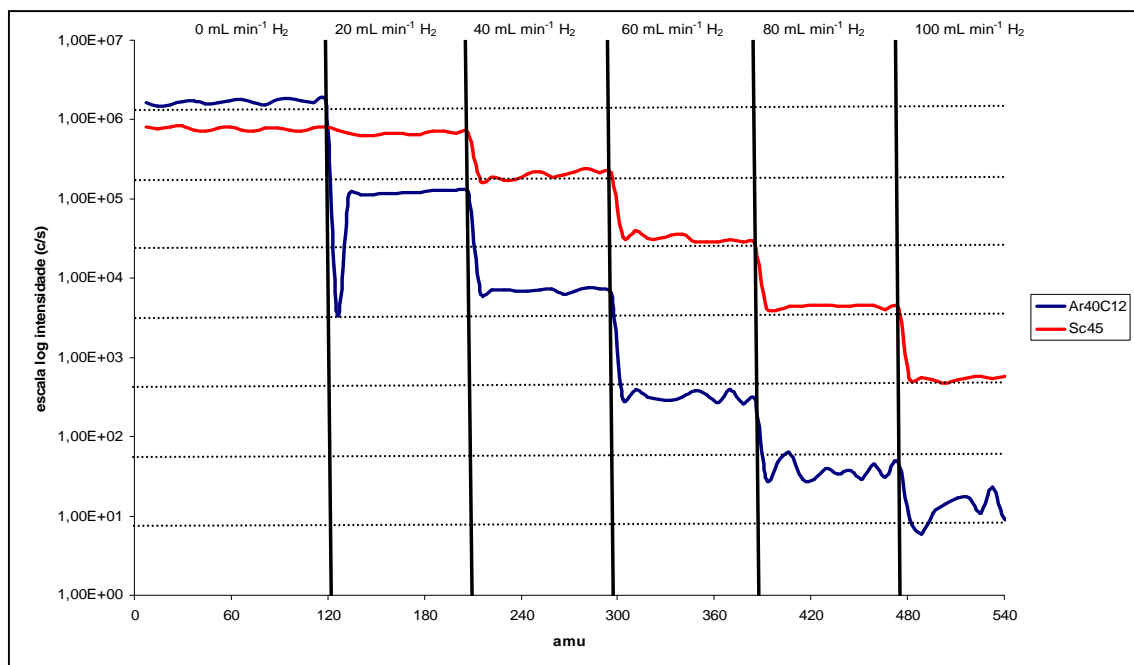


FIGURA 1.41: Intensidade de sinal da espécie poliatômica <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup> em meio de acetato de amônio em função de diferentes vazões de H<sub>2</sub> introduzido através do skimmer.

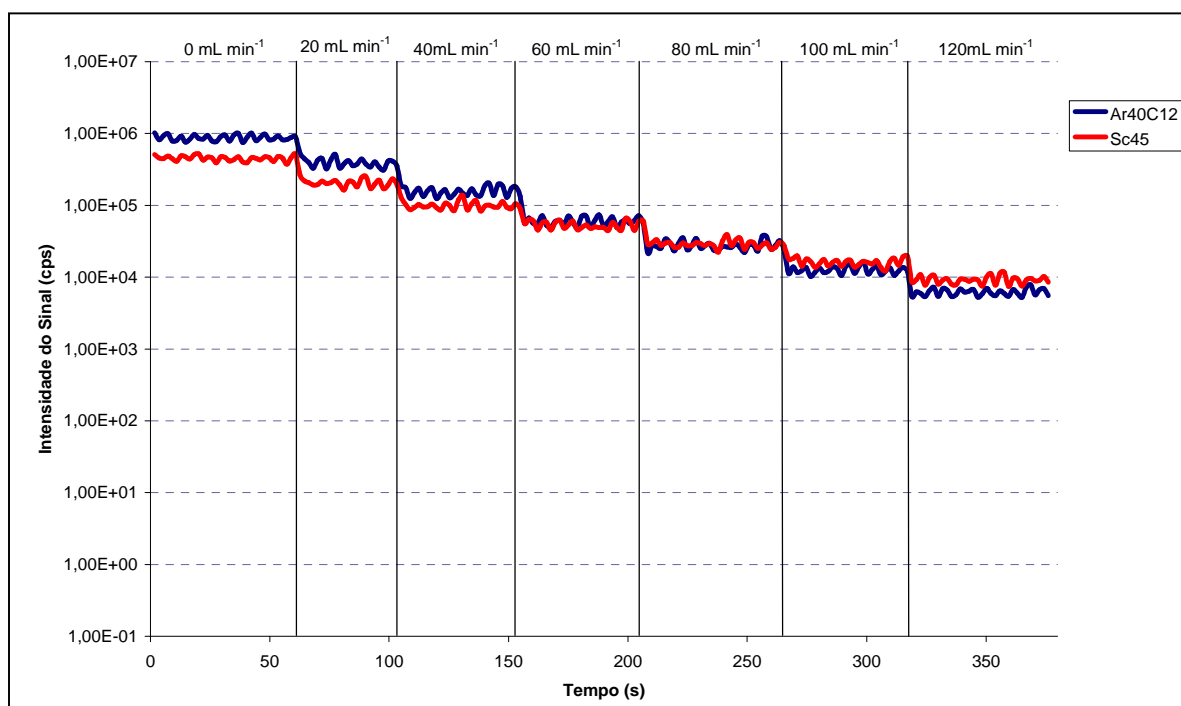


FIGURA 1.42: Intensidade de sinal da espécie poliatômica  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  em meio de ácido acético em função de diferentes vazões de He introduzido através do skimmer.

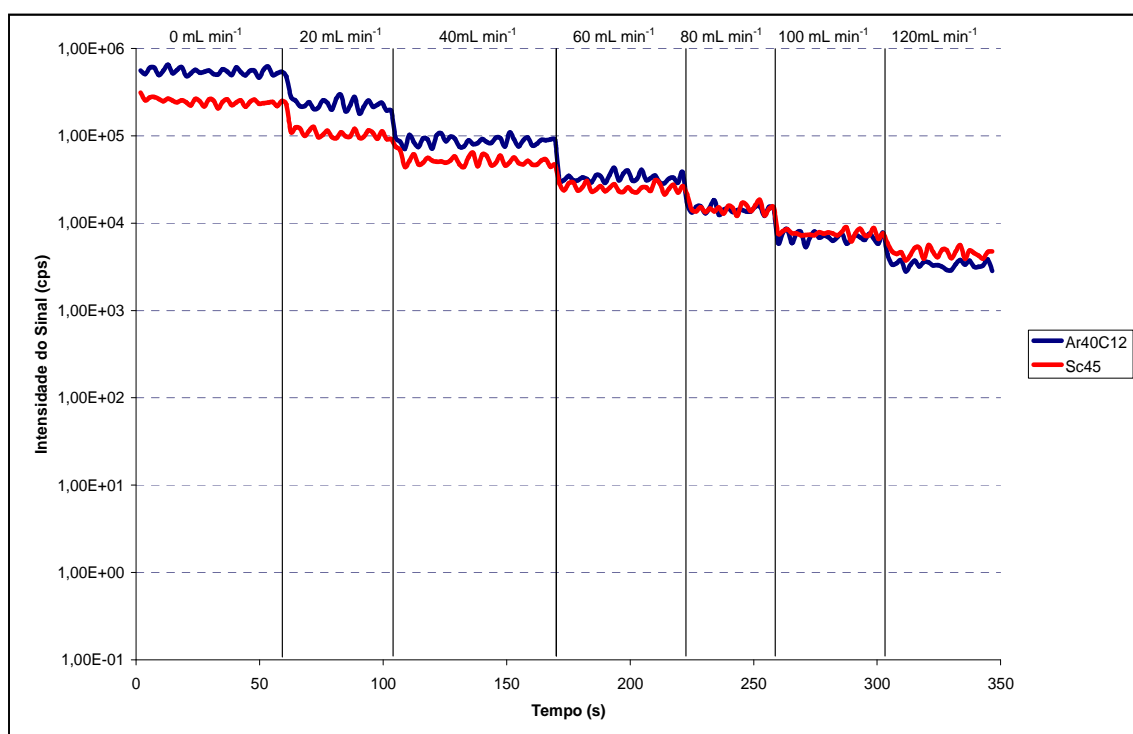


FIGURA 1.43: Intensidade de sinal da espécie poliatômica  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  em meio de acetato de amônio em função de diferentes vazões de He introduzido através do skimmer.

As Figuras 1.44 e 1.45 mostram o comportamento das espécies  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  em meio cloridrato de hidroxilamina quando se introduziu os gases  $\text{H}_2$  e He na CRI através do cone skimmer.

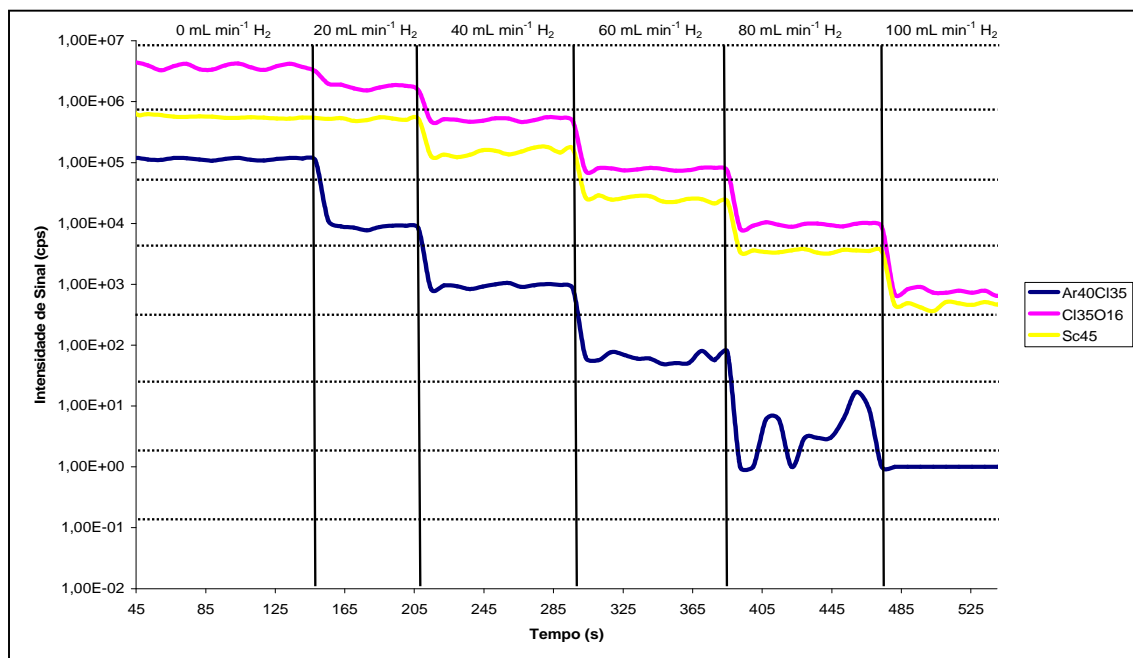


FIGURA 1.44: Intensidade de sinal das espécies poliatômicas  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  em meio de cloridrato de hidroxilamina em função de diferentes vazões de  $\text{H}_2$  introduzido através do cone skimmer.

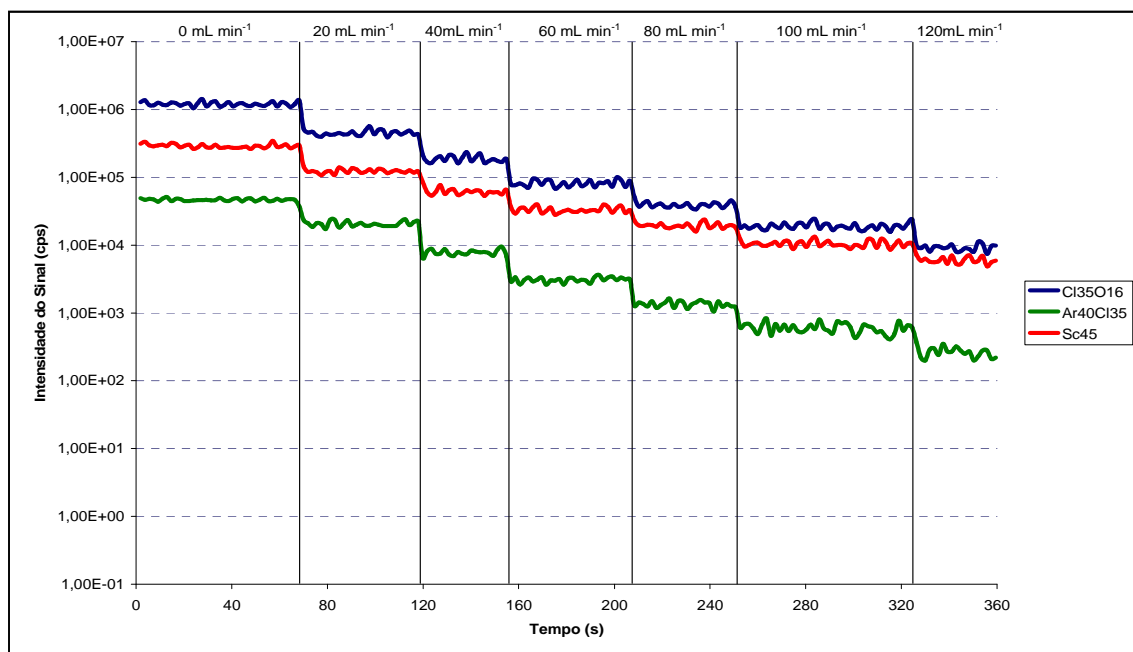


FIGURA 1.45: Intensidade de sinal das espécies poliatômicas  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  em meio de cloridrato de hidroxilamina em função de diferentes vazões de He introduzido através do cone skimmer.

É possível observar que as intensidades dos sinais das duas espécies foram reduzidas tanto com aumento da vazão de H<sub>2</sub> quanto de He. Quando o fluxo de H<sub>2</sub> é de 100 mL min<sup>-1</sup>, o sinal da massa 51 (<sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup>) reduziu três ordens de grandeza, enquanto que o sinal da massa 75 (<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>) reduziu uma ordem de grandeza. Quando se utilizou He sob uma vazão de 120 mL min<sup>-1</sup>, o sinal das espécies <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup> e <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> reduziu em duas ordens de grandeza.

Pode-se inferir que o H<sub>2</sub> é mais eficiente na remoção dos interferentes poliatômicos <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup> e <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> e, conseqüentemente, processos reacionais prevalecem sobre processos colisionais, uma vez que o gás mais leve e mais reativo, H<sub>2</sub>, está sendo mais efetivo na destruição de interferentes que o gás hélio.

### 1.5.3 OTIMIZAÇÃO DA VAZÃO DOS GASES DA CRI

Após verificar que o cone de amostragem não remove as interferências poliatômicas, realizou-se a otimização da vazão dos gases no skimmer.

O objetivo da otimização foi encontrar uma condição de compromisso onde houvesse a minimização da interferência espectral, observado a partir dos menores sinais de fundo (menores valores de BEC e maiores valores de SBR), e sensibilidade para a determinação de todos os analitos de interesse (multielementar).

Utilizando soluções multielementares de As, Cd, Cu, Cr, Pb, V e Zn preparadas nos diferentes meios (CH<sub>3</sub>COOH 0,11 mol L<sup>-1</sup>, NH<sub>2</sub>OH.HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>, pH = 1,5 e NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO 0,05 mol L<sup>-1</sup>, pH = 2,0), foram realizados os cálculos de BEC e SBR, utilizando as fórmulas citadas no item 1.4.6, para verificar qual seria a vazão de gases mais eficiente para a remoção dos interferentes.

#### 1.5.3.1 OTIMIZAÇÃO DA VAZÃO DE H<sub>2</sub> NO SKIMMER

Os valores reportados na Tabela 1.8 são referentes aos valores de BEC e SBR da massa 52 (<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>) em meios de ácido acético e acetato de amônio. Observa-se um aperfeiçoamento nos valores de BEC quando H<sub>2</sub> foi usado sob



vazões de 60 e 80 mL min<sup>-1</sup>, tanto em meio de ácido acético quanto em meio de acetato de amônio.

TABELA 1.8: Valores de BEC (ng L<sup>-1</sup>) e SBR para <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup> em meios de ácido acético e acetato de amônio.

Vazão de H <sub>2</sub> (mL min <sup>-1</sup> )	CH <sub>3</sub> COOH		NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO	
	BEC	SBR	BEC	SBR
0	11,12	0,450	24,80	0,20
20	3,71	1,347	1,94	2,57
40	0,96	5,218	0,42	11,84
60	0,37	13,647	0,15	34,45
80	0,37	13,447	0,17	29,38
100	2,16	2,315	1,04	4,82

Como os valores de BEC e do SBR nas vazões de 60 e 80 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> são próximos, foi necessário avaliar também a intensidade do sinal deste analito nos diferentes meios e nas várias vazões de gás estudadas. Observa-se nas Figuras 1.46 e 1.47 (meios de ácido acético e acetato de amônio, respectivamente) que o sinal da massa 52 decresceu cerca de 10 vezes quando se aumentou a vazão de H<sub>2</sub> de 60 para 80 mL min<sup>-1</sup> em ambos os meios.

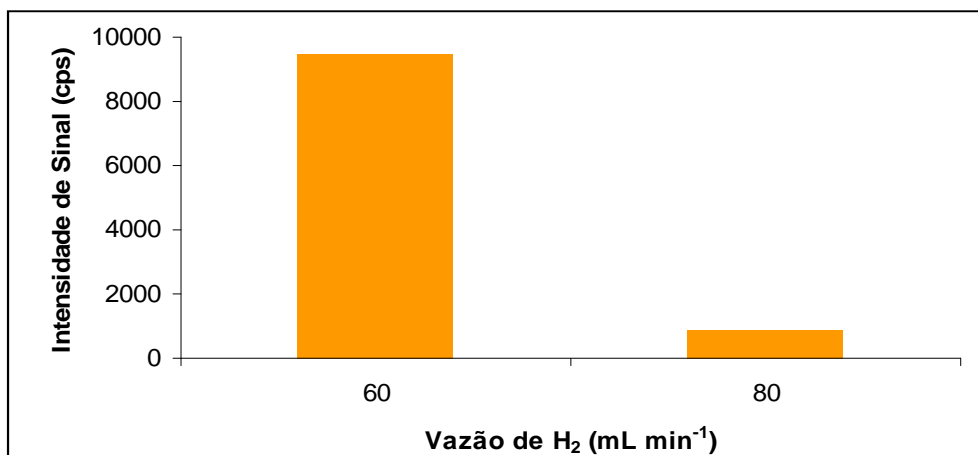


FIGURA 1.46: Intensidade do sinal (cps) obtida para <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup> em meio de ácido acético.

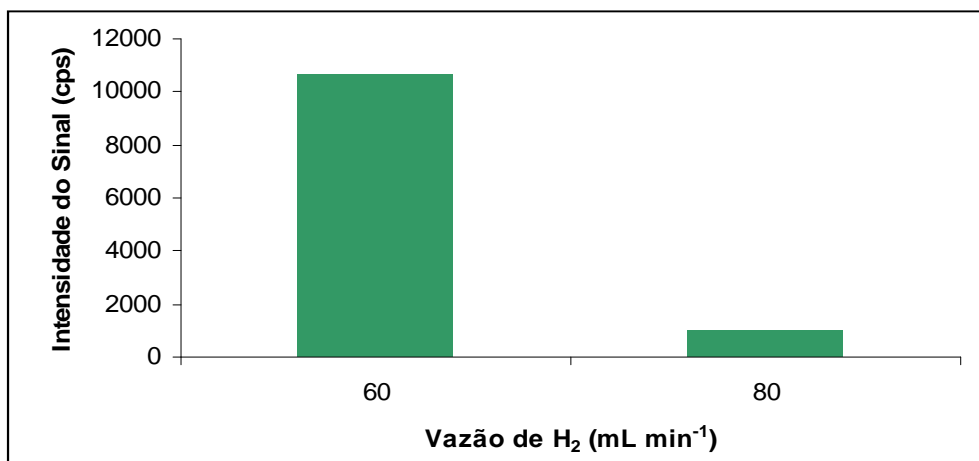


FIGURA 1.47: Intensidade do sinal (cps) obtida para  $^{52}\text{Cr}^+$  em meio de acetato de amônio.

Já para os analitos  $^{51}\text{V}^+$  e  $^{75}\text{As}^+$ , que em meio de cloridrato de hidroxilamina podem sofrer interferência de  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , respectivamente, os valores de BEC e SBR estão descritos na Tabela 1.9.

Também se observou melhoria nos valores de BEC quando  $\text{H}_2$  foi usado sob vazões de 60 e 80 mL min<sup>-1</sup>, principalmente para  $^{75}\text{As}^+$ . Avaliando as intensidades de sinal para o  $^{75}\text{As}^+$  (Figura 1.48) o sinal diminuiu 8,5 vezes quando a vazão de  $\text{H}_2$  aumenta de 60 para 80 mL min<sup>-1</sup>.

No caso do  $^{51}\text{V}^+$  os melhores valores de BEC e SBR foram obtidos utilizando as vazões de 20 e 40 mL min<sup>-1</sup>, porém o objetivo era encontrar uma condição de compromisso para a determinação de todos os analitos, assim ao avaliar as intensidades de sinal obtidas para as vazões de 60 e 80 mL min<sup>-1</sup> (Figura 1.49) verificou-se que o sinal cai cerca de 10 vezes. Os elevados valores de BEC encontrados, indicam que possivelmente os valores de LOD para esse elemento também serão elevados (equação no item 1.4.7), o que pode afetar determinações de baixas concentrações desse analito.

Assim, a vazão de 60 mL min<sup>-1</sup> de  $\text{H}_2$  no skimmer foi a escolhida para a análise dos materiais de referência certificados (BCR 146R e BCR 701).

TABELA 1.9: Valores de BEC (ng L<sup>-1</sup>) e SBR para <sup>75</sup>As<sup>+</sup> e <sup>51</sup>V<sup>+</sup> em meio de cloridrato de hidroxilamina.

Vazão de H <sub>2</sub> (mL min <sup>-1</sup> )	<sup>75</sup> As <sup>+</sup>		<sup>51</sup> V <sup>+</sup>	
	BEC	BEC	BEC	SBR
0	-0,15	-0,15	-1,754	-32,63
20	0,72	0,72	14,095	6,91
40	0,22	0,22	21,541	22,78
60	0,10	0,10	32,580	49,70
80	0,06	0,06	37,430	81,70
100	-	-	117,280	-

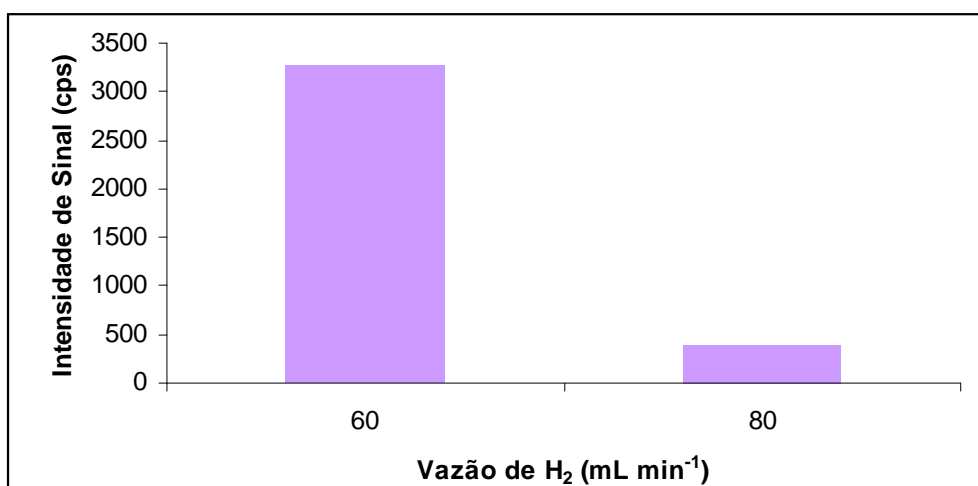


FIGURA 1.48: Intensidade do sinal (cps) obtida para <sup>75</sup>As<sup>+</sup> em meio de cloridrato de hidroxilamina.

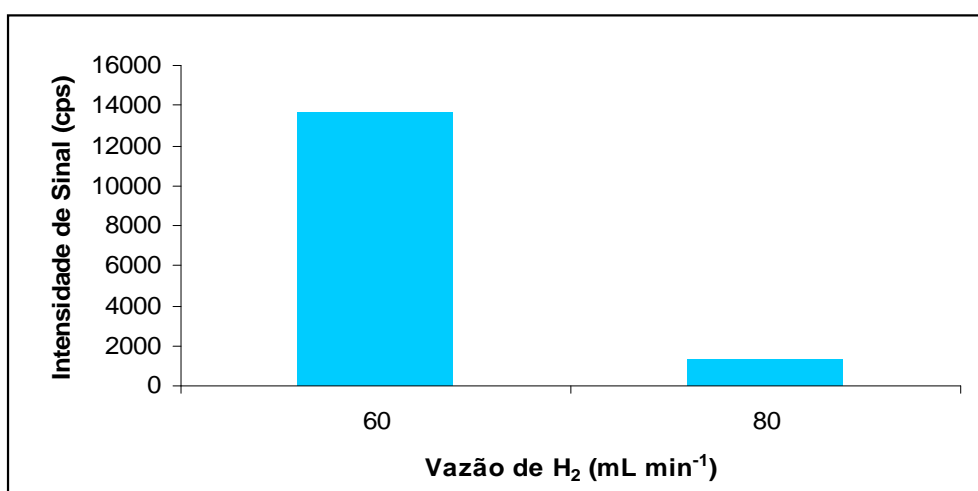


FIGURA 1.49: Intensidade do sinal (cps) obtida para <sup>51</sup>V<sup>+</sup> em meio de cloridrato de hidroxilamina.

### 1.5.3.2 OTIMIZAÇÃO DA VAZÃO DE He NO SKIMMER

Na Tabela 1.10 encontram-se os valores de BEC e SBR para o  $^{52}\text{Cr}^+$  nos meios de ácido acético e acetato de amônio. Verifica-se que os melhores resultados para o BEC e SBR são obtidos quando foram introduzidos 80 ou 100 mL  $\text{min}^{-1}$  de He no skimmer em ambos os meios extratores avaliados. Novamente constata-se que o gás com efeito colisional, He, foi ligeiramente menos eficaz que o gás com efeitos colisionais e reacionais,  $\text{H}_2$ . A vazão estabelecida para He foi ligeiramente superior a vazão estabelecida para  $\text{H}_2$ .

TABELA 1.10: Valores de BEC ( $\text{ng L}^{-1}$ ) e SBR para  $^{52}\text{Cr}^+$  em meios de ácido acético e acetato de amônio.

Vazão de He ( $\text{mL min}^{-1}$ )	$\text{CH}_3\text{COOH}$		$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	
	BEC	SBR	BEC	SBR
0	6,453	0,775	10,113	0,494
20	6,560	0,762	6,126	0,816
40	4,934	1,013	3,814	1,311
60	3,661	1,366	2,267	2,206
80	2,290	2,184	1,337	3,739
100	1,843	2,713	1,028	4,865

Avaliando-se as intensidades de sinal para o  $^{52}\text{Cr}^+$  em ácido acético (Figura 1.50) e acetato de amônio (Figura 1.51), verificou-se que houve redução do sinal da massa 52 de aproximadamente 1,5 vezes tanto em meio de ácido acético quanto em acetato de amônio.

Na Tabela 1.11 são reportados os valores de BEC e SBR para o  $^{51}\text{V}^+$  e  $^{75}\text{As}^+$  em meio de cloridrato de hidroxilamina. É possível verificar que houve melhoria nos valores de BEC quando He é usado sob vazões de 80 e 100  $\text{mL min}^{-1}$  para ambos os analitos.

Em relação à intensidade do sinal, observa-se nas Figuras 1.52 e 1.53, que o sinal diminuiu cerca de 1,8 vezes para o  $^{51}\text{V}^+$  e 1,5 vezes para o  $^{75}\text{As}^+$  quando a vazão de He aumenta de 80 para 100  $\text{mL min}^{-1}$ .

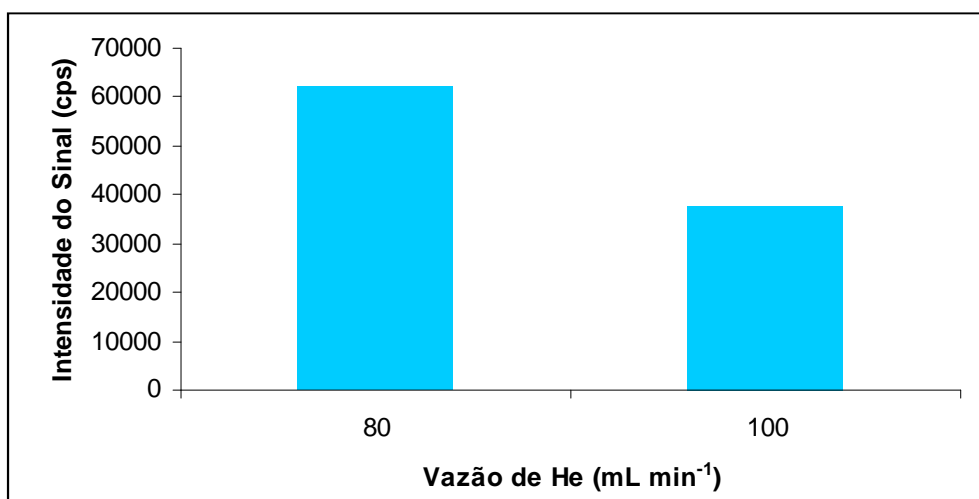


FIGURA 1.50: Intensidade do sinal (cps) obtida para  $^{52}\text{Cr}^+$  em meio de ácido acético.

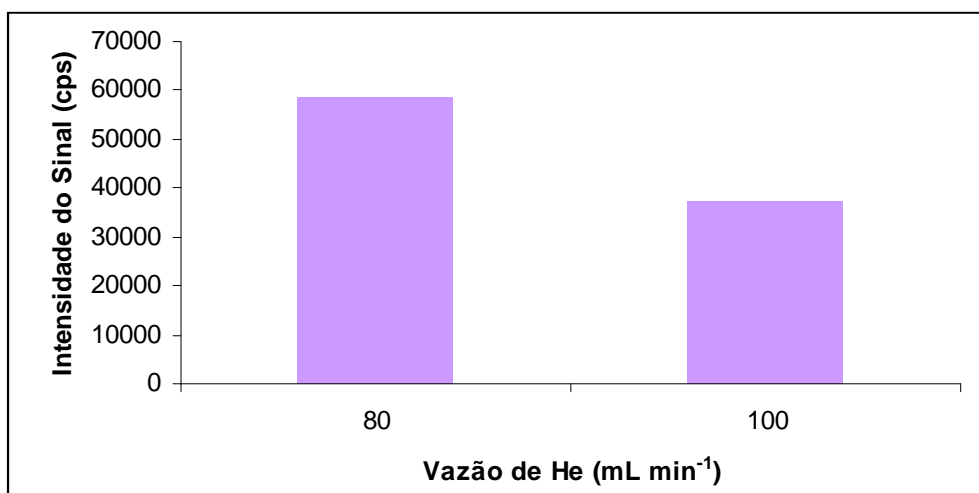


FIGURA 1.51: Intensidade do sinal (cps) obtida para  $^{52}\text{Cr}^+$  em meio de acetato de amônio.

TABELA 1.11: Valores de BEC (ng L<sup>-1</sup>) e SBR para  $^{51}\text{V}^+$  e  $^{75}\text{As}^+$  em meio de cloridrato de hidroxilamina.

Vazão de He (mL min <sup>-1</sup> )	$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$	
	BEC	SBR	BEC	SBR
0	-0,157	-31,920	0,639	7,827
20	8,244	0,607	2,314	2,161
40	6,866	0,728	1,522	3,285
60	5,381	0,929	1,075	4,651
80	4,230	1,182	0,747	6,697
100	3,537	1,414	0,544	9,199

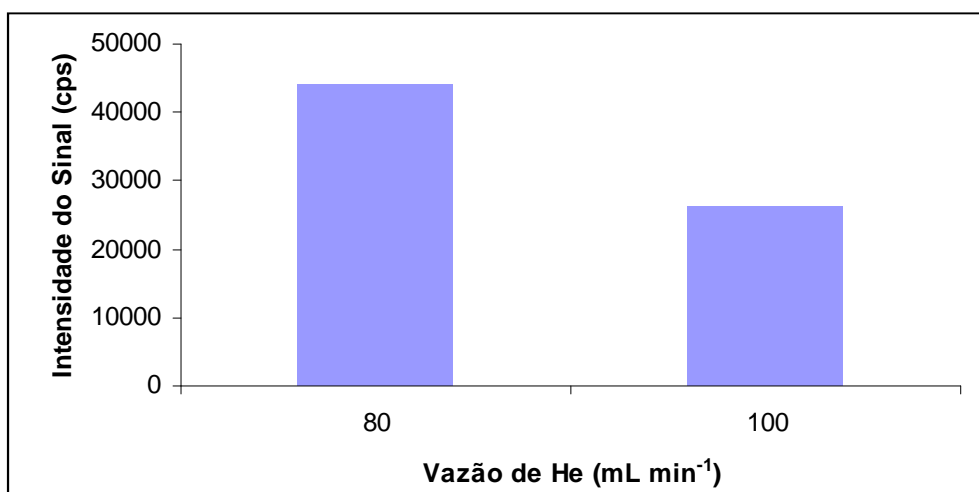


FIGURA 1.52: Intensidade do sinal (cps) obtida para  $^{51}\text{V}^+$  em meio de cloridrato de hidroxilamina.

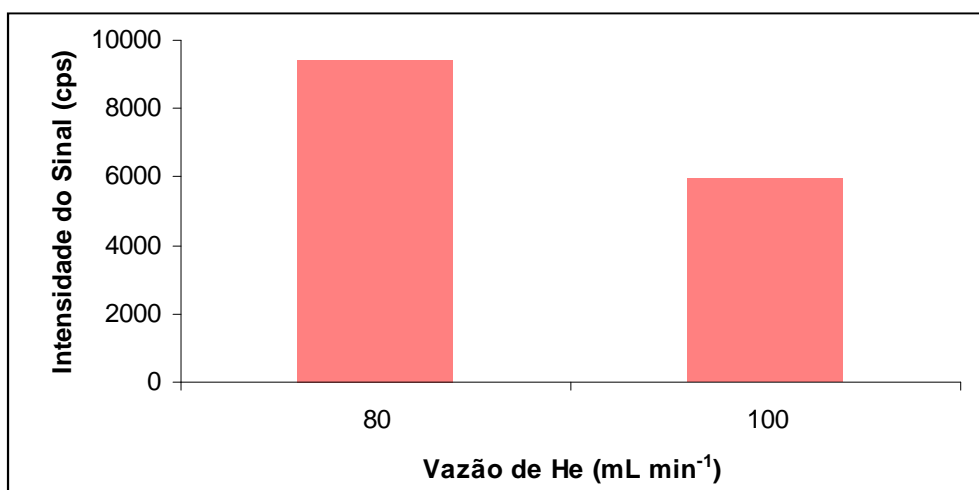


FIGURA 1.53: Intensidade do sinal (cps) obtida para  $^{75}\text{As}^+$  em meio de cloridrato de hidroxilamina.

Assim a vazão escolhida para os testes com os materiais de referência certificados (BCR 146R e BCR 701) utilizando He no skimmer foi 80 ml min<sup>-1</sup>, vazão que apresentou melhores valores de BEC e SBR para as massas estudadas.

#### 1.5.4 AVALIAÇÃO DA CRI NA DETERMINAÇÃO DE ANALITOS EM MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO (BCR 146R E BCR 701) E ESTUDOS DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO

Para avaliar a exatidão das condições de operação da CRI otimizadas anteriormente (introdução de 60 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> e 80 mL min<sup>-1</sup> de He), realizou-se a determinação dos analitos Cd, Cr, Cu, Pb e Zn em materiais de referência certificados (BCR 146R e BCR 701). Já em relação aos analitos As e V, por não estarem presentes neste CRM, realizou-se estudos de adição e recuperação nas amostras de solo tratadas com vinhaça.

Para compensar possíveis interferências não espectrais (problemas no transporte e ionização dos íons, por exemplo) em matrizes complexas, a utilização de padrões internos é recomendada em ICP-MS (NARDI *et al.*, 2009). A escolha do padrão interno nem sempre é fácil, pois deverá estar presente em baixas concentrações ou mesmo não estar presente na amostra. Além disso, não deve sofrer e nem causar interferências (SARTOROS e SALIN, 1999).

De acordo com THOMPSON e HOUK (1987), o padrão interno mais efetivo é aquele que possui razão massa/carga e potencial de ionização semelhante ao analito de interesse. Já VANHAECKE *et al.* (1992) sugerem como fator mais importante a similaridade entre as razões massa/carga. Porém ambos concordam que em uma análise multielementar, vários padrões internos devem ser utilizados para cobrir uma larga faixa de massa.

Neste trabalho utilizou-se <sup>45</sup>Sc<sup>+</sup> como padrão interno para Cr, Cu, V e Zn, <sup>103</sup>Rh<sup>+</sup> para Cd e <sup>209</sup>Bi<sup>+</sup> para Pb. Como o <sup>75</sup>As<sup>+</sup> está entre as m/z do <sup>45</sup>Sc<sup>+</sup> e <sup>103</sup>Rh<sup>+</sup>, ambos foram avaliados. A concentração final dos padrões internos foi de 5 µg L<sup>-1</sup>.

### 1.5.4.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Cd, Cr, Cu, Pb E Zn EM DIFERENTES MEIOS EXTRATORES (EXTRAÇÃO SEQUENCIAL)

No procedimento de extração seqüencial utilizado neste trabalho (BCR modificado) (PUEYO *et al.*, 2001) são utilizados três extratores: CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>2</sub>OH.HCl e NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO e uma etapa de digestão. O material de referência BCR 701 é certificado para os resultados da extração seqüencial e possui valores indicativos da digestão com água régia, por isso foi utilizado outro material de referência, o BCR 146R que é certificado para digestões com água régia.

As figuras a seguir mostram as porcentagens de recuperação do BCR 701 (Figuras 1.54 a 1.59) e BCR 146R (Figuras 1.60 e 1.61), nas condições avaliadas: modo padrão de operação (sem CRI), 60 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> e 80 mL min<sup>-1</sup> de He, com e sem padrão interno. Para a obtenção desses resultados, a construção das curvas de calibração foi realizada em cada um dos meios extratores.

Nas Figuras 1.54 e 1.55 observam-se as recuperações dos analitos do BCR 701 extraídos com ácido acético. Verifica-se que alguns analitos (<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>, <sup>53</sup>Cr<sup>+</sup>, <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup> e <sup>65</sup>Cu<sup>+</sup>) apresentam boas recuperações (85% a 111%) sem a necessidade de se utilizar padrão interno (Figura 1.54), porém é necessário utilizar a CRI, principalmente no caso do <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup> e <sup>53</sup>Cr<sup>+</sup> que sofrem interferência espectral de <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup> e <sup>40</sup>Ar<sup>13</sup>C<sup>+</sup>, respectivamente.

Já para os isótopos de Zn, sem a utilização de padrão interno (Figura 1.54), não foi possível a calibração nesse meio extrator. A determinação desse analito só foi conseguida utilizando padrão interno (Figura 1.55) para os isótopos <sup>64</sup>Zn<sup>+</sup>, <sup>67</sup>Zn<sup>+</sup> e <sup>68</sup>Zn<sup>+</sup>, indicando que este elemento sofre interferência da matriz, assim como o Cd, que apresenta recuperações mais baixas quando não se utiliza padrão interno (Figura 1.54) e nem CRI, porém nas outras condições avaliadas houve recuperações elevadas (83% a 103%).

A determinação de Pb utilizando seu isótopo mais abundante, <sup>208</sup>Pb<sup>+</sup> (52,4%), apresenta baixas recuperações em todas as condições avaliadas (26% a 45%). Por ser um elemento que possui elevada m/z, de acordo com a literatura, a probabilidade de sofrer interferência espectral é baixa (TAN e HORLICK, 1986), porém pode sofrer algum tipo de interferência não espectral, como por exemplo



efeito carga espacial (FLEM *et al.*, 2000), e nesse caso esta interferência não está sendo corrigida pelo padrão interno ( $^{209}\text{Bi}^+$ ).

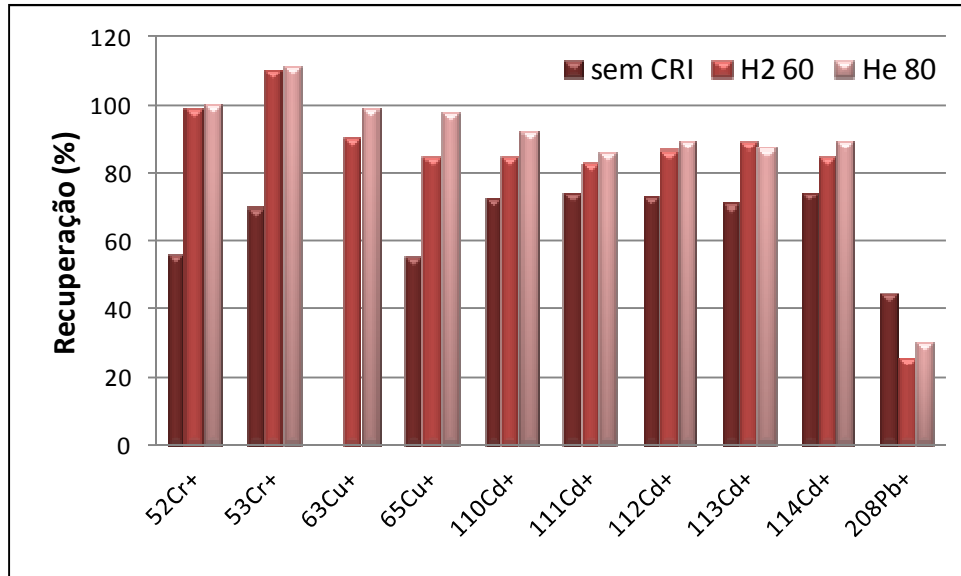


FIGURA 1.54: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de CH<sub>3</sub>COOH, sem padrão interno.

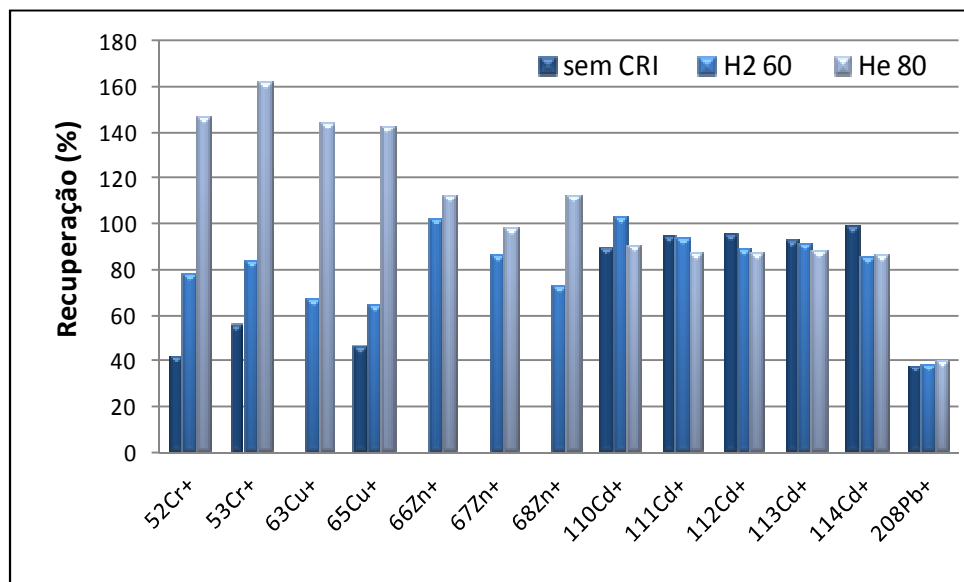


FIGURA 1.55: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de CH<sub>3</sub>COOH, com padrão interno.

Muitas interferências poliatômicas podem se formar devido à presença de cloreto na matriz ou nos reagentes utilizados no preparo das amostras, como por exemplo o  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ . É possível verificar nas Figuras 1.56 e 1.57 que não foi possível a determinação de  $^{53}\text{Cr}^+$ , pois não foi possível realizar a calibração desse isótopo, nem mesmo com CRI nesse meio extrator.

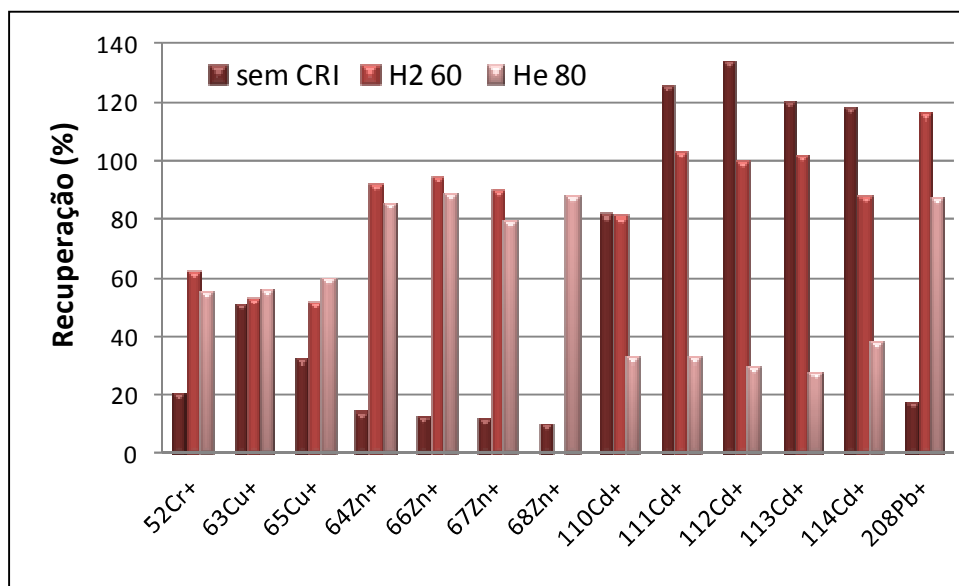


FIGURA 1.56: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , sem padrão interno.

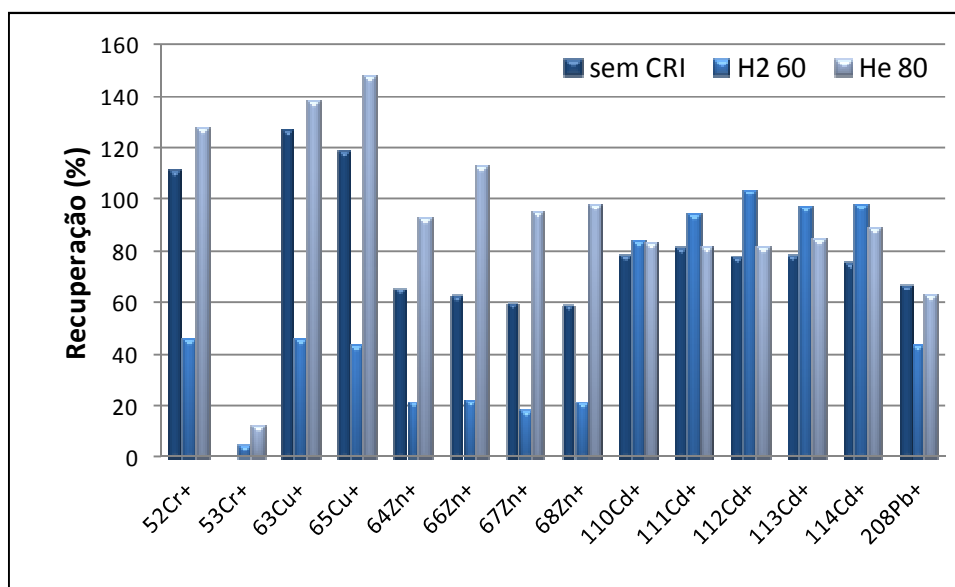


FIGURA 1.57: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , com padrão interno.

Isso se deve provavelmente à presença de espécies como  $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$ ,  $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  e  $^{35}\text{Cl}^{17}\text{OH}^+$  que não estão sendo destruídas ou removidas pelos gases da CRI. BEDNAR *et al.* (2009b) também observaram que as interferências de cloreto sobre o  $^{53}\text{Cr}^+$  não foram removidas quando metano foi utilizado em uma célula de reação (DRC). Observou-se também baixas recuperações desse isótopo quando se utiliza padrão interno.

Baixas recuperações também são obtidas para os analitos  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^+$  e  $^{65}\text{Cu}^+$  (21% a 63%) quando não se utiliza padrão interno (Figura 1.56), e boas recuperações (112% a 127%) quando do emprego de padrão interno (Figura 1.57), indicando uma possível melhora no transporte e/ou ionização da amostra.

Boas recuperações (acima de 80%) foram obtidas para os isótopos de Zn quando se utiliza CRI ( $\text{H}_2$  ou He) sem padrão interno (Figura 1.56). Nas recuperações de Cd, obteve-se baixas recuperações (em torno de 30%) quando He foi utilizado como gás colisional (Figura 1.56), porém o transporte dos isótopos foi melhorado com o padrão interno (Figura 1.57), já que foram encontradas recuperações em torno de .84%.

Nesse meio extrator observou-se boas recuperações (87% a 116%) de  $^{208}\text{Pb}^+$ , quando se utiliza CRI ( $\text{H}_2$  ou He) sem padrão interno (Figura 1.56).

Nas Figuras 1.58 e 1.59 encontram-se as recuperações da última etapa da extração seqüencial (acetato de amônio). Observa-se que não foi possível determinação de  $^{52}\text{Cr}^+$  sem CRI e sem padrão interno (Figura 1.58) devido provavelmente à presença de  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , porém essa interferência foi eliminada quando se utilizou CRI ( $\text{H}_2$  ou He). O isótopo  $^{53}\text{Cr}^+$  também sofre interferência de carbono ( $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ ), o que foi observado pelas elevadas recuperações (Figura 1.58) quando não se usa a CRI e com  $\text{H}_2$ , sendo corrigida somente quando He foi utilizado. Quando se utiliza padrão interno (Figura 1.59) não é possível a determinação de Cr nesse meio extrator, pois não foi possível realizar a calibração.

Já para os isótopos de Cu, observa-se que foi necessária a utilização da CRI. As melhores condições observadas foram  $\text{H}_2$  sem padrão interno (Figura 1.58), onde as recuperações foram de 109% e 116% para  $^{63}\text{Cu}^+$  e  $^{65}\text{Cu}^+$ , respectivamente, e He com padrão interno (Figura 1.59) com 91% e 93% de recuperação para  $^{63}\text{Cu}^+$  e  $^{65}\text{Cu}^+$ , respectivamente.

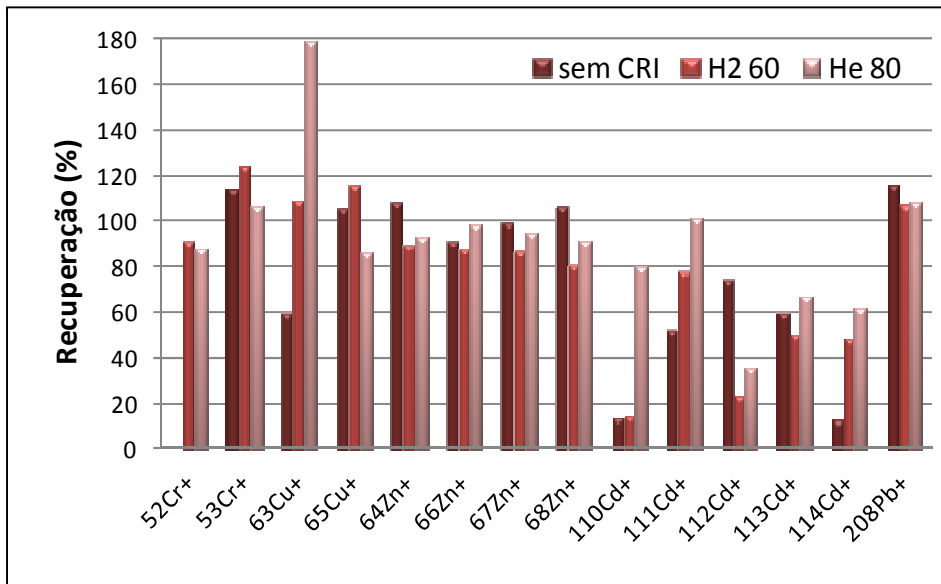


FIGURA 1.58: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO, sem padrão interno.

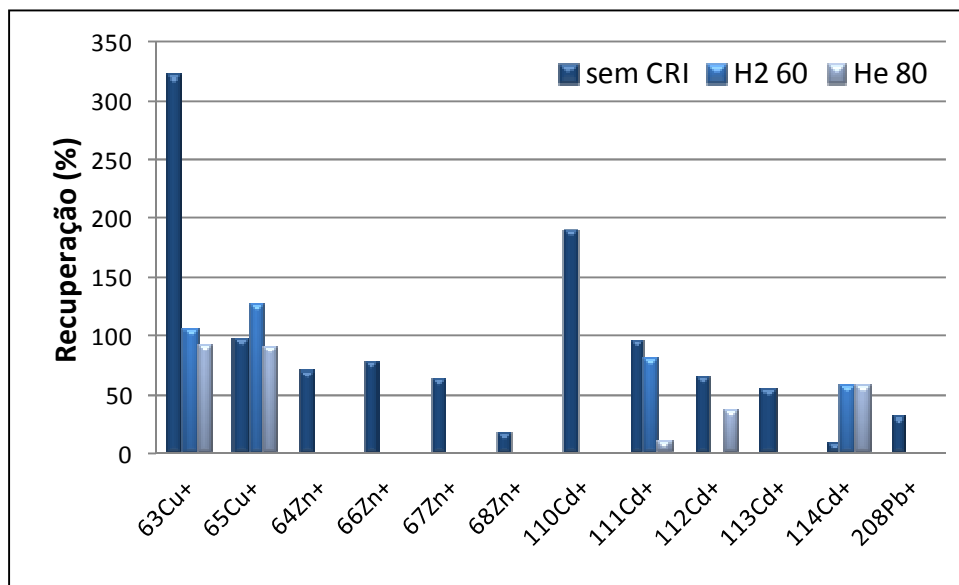


FIGURA 1.59: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO, com padrão interno.

O Zn apresentou boas recuperações somente quando não se utilizou padrão interno (Figura 1.58), sendo que foram obtidas recuperações que variaram de 81% a 108%.

Entre os isótopos de Cd que foram avaliados, o único que apresentou boas recuperações foi o <sup>111</sup>Cd<sup>+</sup> (12,8% de abundância), sendo necessário usar He

quando não se utiliza padrão interno (Figura 1.58) e com padrão interno (Figura 1.59) no modo padrão e com H<sub>2</sub>. Para o <sup>208</sup>Pb<sup>+</sup>, só foi possível obter boas recuperações quando não se utilizou padrão interno (Figura 1.58).

Nas Figuras 1.60 e 1.61 são apresentadas as recuperações para o CRM BCR 146R, que foi digerido em meio de água régia. Por ser um meio com alta concentração de cloreto observou-se, assim como em NH<sub>2</sub>OH.HCl, que não foi possível a calibração do isótopo <sup>53</sup>Cr<sup>+</sup> devido a presença de espécies poliatômicas que podem estar presentes (<sup>35</sup>Cl<sup>18</sup>O<sup>+</sup>, <sup>37</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup> e <sup>35</sup>Cl<sup>17</sup>O<sup>H+</sup>). A determinação de Cr foi possível utilizando o isótopo <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup> em todas as condições estudadas sem padrão interno (Figura 1.60).

Boas recuperações foram obtidas nas determinações de <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>, <sup>65</sup>Cu<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn<sup>+</sup>, <sup>66</sup>Zn<sup>+</sup>, <sup>67</sup>Zn<sup>+</sup> e <sup>68</sup>Zn<sup>+</sup> em todas as condições avaliadas. A determinação de Cd só não foi realizada utilizando o isótopo <sup>112</sup>Cd<sup>+</sup> quando se utiliza CRI, pois não foi possível a calibração. Já o <sup>208</sup>Pb<sup>+</sup> apresentou boas recuperações em todas as condições estudadas, com recuperações que variaram de 82% a 98%.

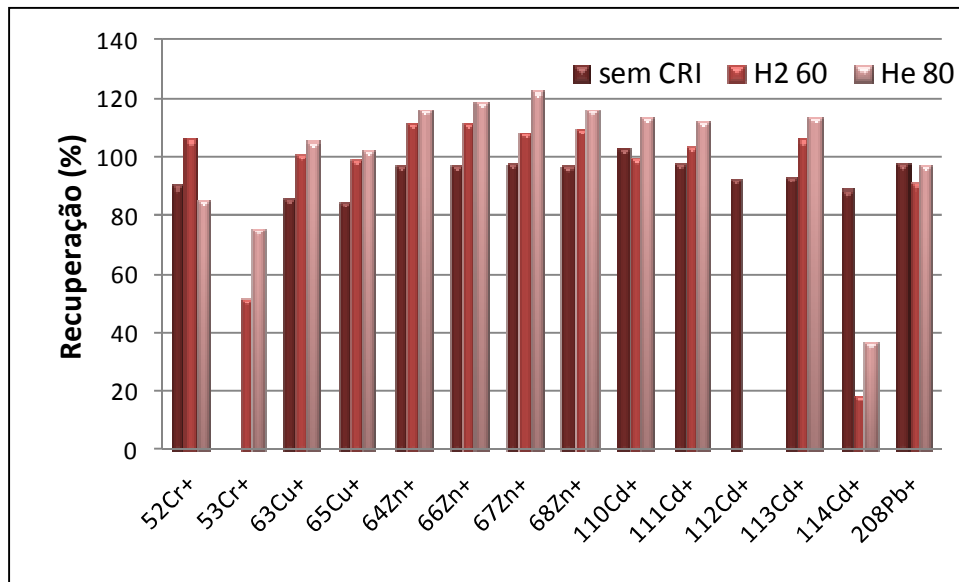


FIGURA 1.60: Recuperações (%) em água régia dos analitos no BCR146R (Sewage Sludge), sem padrão interno.

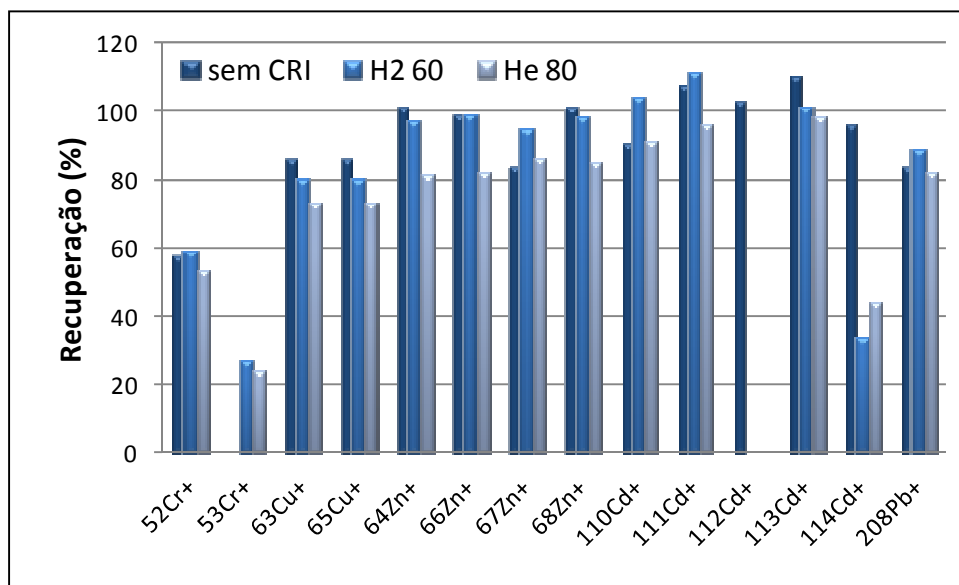


FIGURA 1.61: Recuperações (%) em água régia dos analitos no BCR146R (Sewage Sludge), com padrão interno.

Em geral era de se esperar que não houvesse uma única condição ótima para a determinação dos analitos nos meios extratores avaliados, devido às características de cada um deles. Porém, o que se observou é que também não há uma única condição para cada extrator e que o padrão interno e a curva no mesmo meio extrator não estão corrigindo de maneira eficiente as interferências de matriz.

Outra alternativa para se corrigir esse tipo de interferência é a simulação de matriz, na qual se adiciona ao branco e às soluções de calibração quantidades semelhantes dos componentes majoritários da amostra. Porém é necessário o conhecimento da matriz de interesse.

Assim para tentar minimizar as interferências de matriz que o padrão interno sozinho não está corrigindo, optou-se por realizar a compatibilização dos elementos presentes na amostra em concentrações acima de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ . A determinação desses elementos foi realizada por ICP OES (VISTA PRO-CCD, Varian, Mulgrave, Austrália) e as quantidades presentes em solução (nos extratos) e que foram adicionadas ao branco e nas soluções de calibração encontram-se na Tabela 1.12.

Nas Figuras 1.62 e 1.63 encontram-se as recuperações para os analitos extraídos com  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e simulação de matriz, e observa-se que boas recuperações foram obtidas para  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{53}\text{Cr}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^+$  e  $^{65}\text{Cu}^+$  quando se utiliza a CRI

(H<sub>2</sub> ou He) e sem CRI com padrão interno (Figura 1.63). Para os isótopos de Zn os melhores resultados foram encontrados nas condições em que não se utilizaram padrão interno (Figura 1.62), com recuperações que variaram de 97% a 113%.

TABELA 1.12: Concentração média (n=3) dos elementos (mg kg<sup>-1</sup>) para a compatibilização de matriz.

Elementos	BCR 710			BCR 146R
	CH <sub>3</sub> COOH	NH <sub>2</sub> OH.HCl	NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO	Água régia
Al	-	90	500	3,0 x 10 <sup>4</sup>
Ba	-	-	-	600
Ca	5000	70	100	3,0 x 10 <sup>4</sup>
Fe	70	200	500	4500
K	-	-	-	300
Mg	900	-	500	7500
Mn	200	-	-	300
Na	100	-	-	750
P	200	-	-	3,0 x 10 <sup>4</sup>
Sr	-	-	-	1050

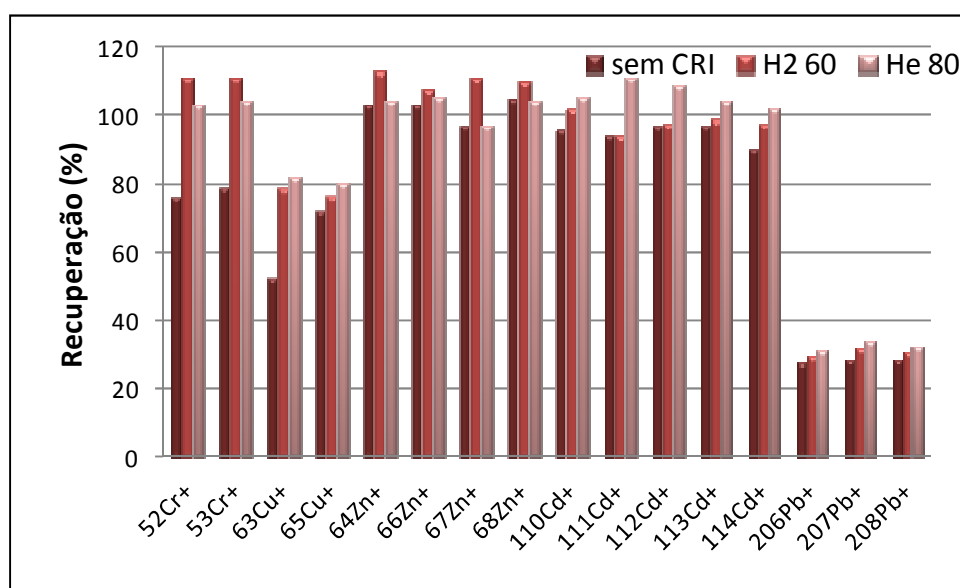


FIGURA 1.62: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de CH<sub>3</sub>COOH, sem padrão interno, com compatibilização de matriz.

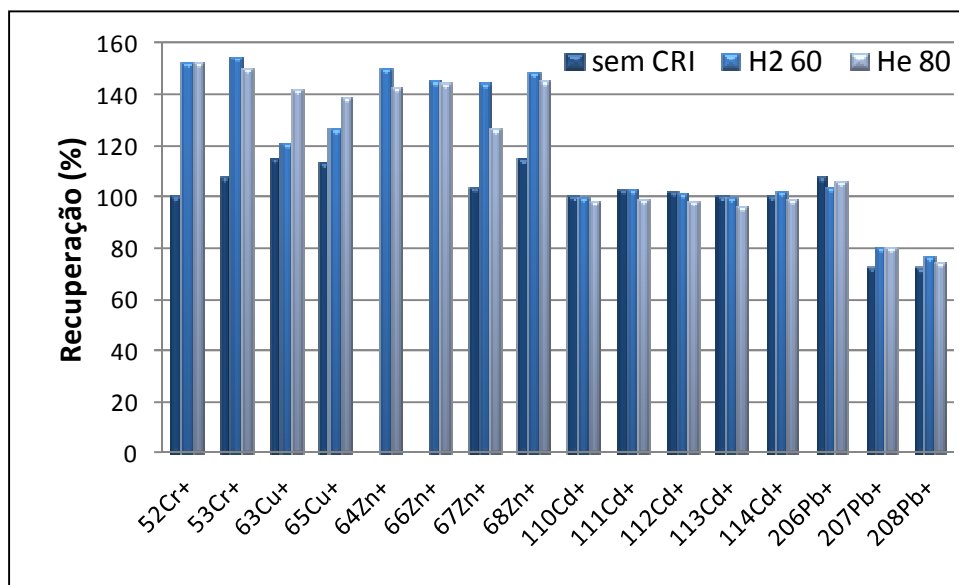


FIGURA 1.63: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de CH<sub>3</sub>COOH, com padrão interno, com compatibilização de matriz.

Todos os isótopos de Cd apresentaram boas recuperações em todas as condições avaliadas, tanto sem padrão interno como com padrão interno.

O Pb foi avaliado usando os seus isótopos mais abundantes, <sup>206</sup>Pb<sup>+</sup>, <sup>207</sup>Pb<sup>+</sup> e <sup>208</sup>Pb<sup>+</sup> (24,1; 22,1 e 52,4% de abundância respectivamente), e ao contrário do que foi observado nas análises sem compatibilização de matriz, quando se utiliza padrão interno sem e com CRI (Figura 1.63), obteve-se boas recuperações, principalmente para o isótopo <sup>206</sup>Pb<sup>+</sup> (114 % a 118%).

Como foi visto anteriormente, o meio de NH<sub>2</sub>OH.HCl é muito complexo (Figura 1.11), ocasionando várias interferências poliatômicas. Com a compatibilização de matriz nesse meio (Figuras 1.64 e 1.65), observou-se que para os analitos <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>, <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup> e <sup>65</sup>Cu<sup>+</sup> somente utilizando CRI juntamente com o padrão interno (Figura 1.65) obteve-se boas recuperações. No entanto, não foi possível a determinação do <sup>53</sup>Cr<sup>+</sup>, mesmo após a compatibilização da matriz.

Bons resultados para Zn foram obtidos utilizando a CRI (H<sub>2</sub> ou He) sem padrão interno, já Cd e Pb apresentaram boas recuperações sem CRI e sem padrão interno (Figura 1.64).



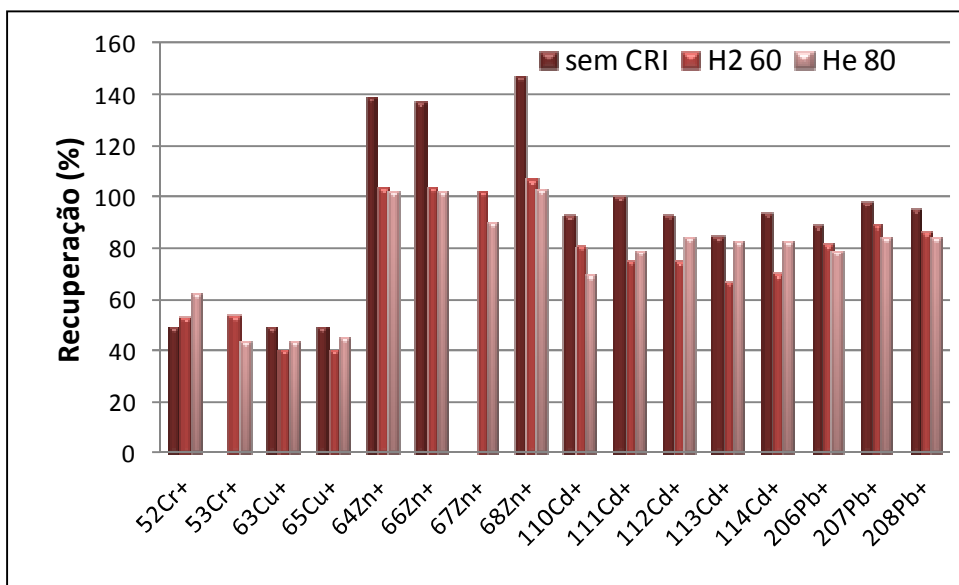


FIGURA 1.64: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de NH<sub>2</sub>OH.HCl, sem padrão interno, com compatibilização de matriz.

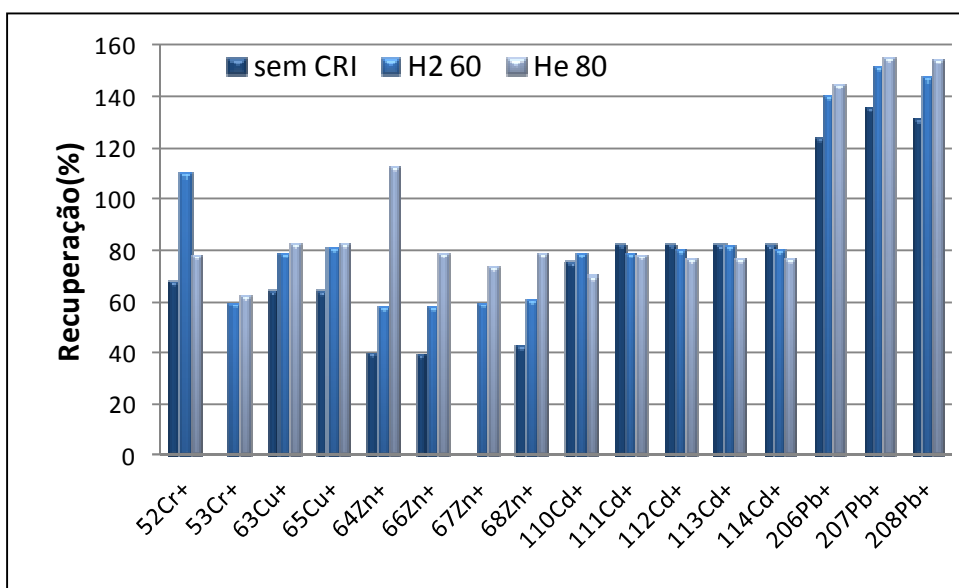


FIGURA 1.65: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de NH<sub>2</sub>OH.HCl, com padrão interno, com compatibilização de matriz.

Nas Figuras 1.66 e 1.67 encontram-se as recuperações do extrator acetato de amônio, e pode-se observar que não foi possível a determinação de <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup> devido a elevados sinais quando não se usa a CRI devido à presença de <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup>. Porém essa interferência é eliminada quando se utiliza H<sub>2</sub> ou He na CRI sem padrão

interno (Figura 1.66). Para o  $^{53}\text{Cr}^+$  obteve-se boas recuperações nas condições avaliadas sem padrão interno (Figura 1.66).

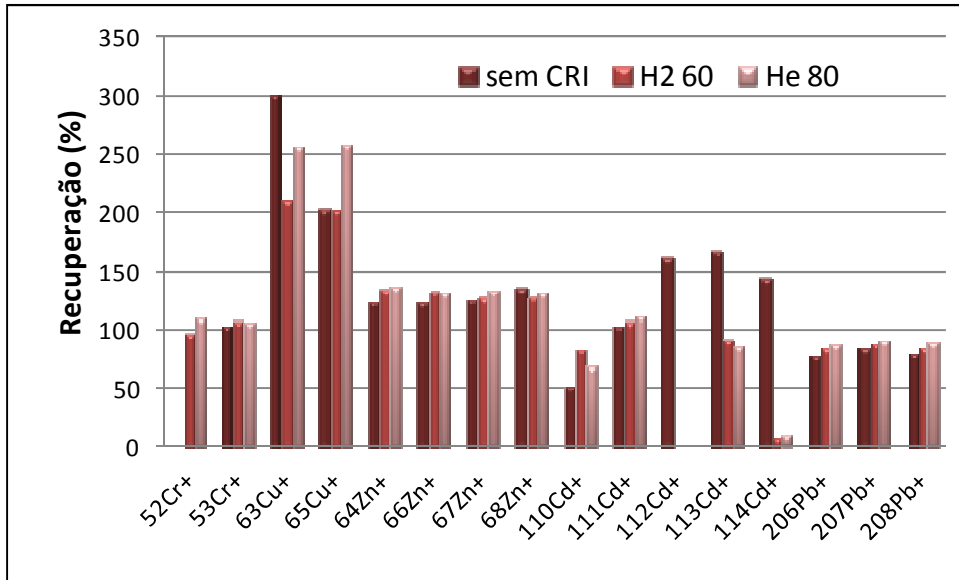


FIGURA 1.66: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO, sem padrão interno, com compatibilização de matriz.

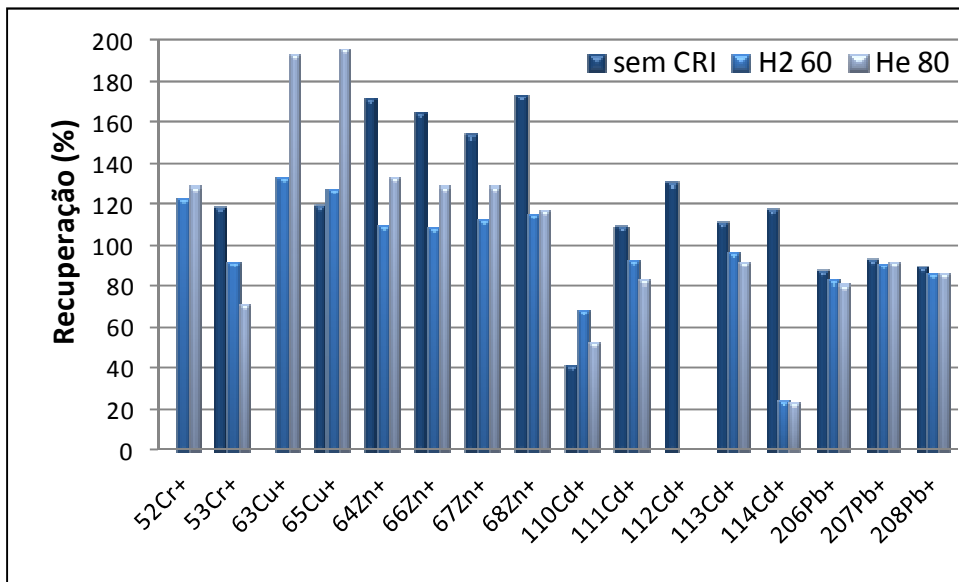


FIGURA 1.67: Recuperações (%) dos analitos em CRM (BCR 701) no meio de NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO, com padrão interno, com compatibilização de matriz.

Para o Cu observou-se que é necessário o padrão interno (Figura 1.67), sendo que para  $^{65}\text{Cu}^+$  não é necessário utilizar a CRI já para o  $^{63}\text{Cu}^+$  é necessário utilizar  $\text{H}_2$ , assim como para  $^{64}\text{Zn}^+$ ,  $^{66}\text{Zn}^+$ ,  $^{67}\text{Zn}^+$  e  $^{68}\text{Zn}^+$ .

Com a compatibilização da matriz, foi possível a determinação dos isótopos  $^{111}\text{Cd}^+$ , em todas as condições estudadas e  $^{113}\text{Cd}^+$ , com CRI e sem padrão interno e modo padrão e CRI com padrão interno. Para o Pb todas as condições avaliadas apresentaram boas recuperações (acima de 80%).

Nos digeridos com água régia (Figuras 1.68 e 1.69), assim como no estudo sem a compatibilização de matriz (Figuras 1.60 e 1.61), não foi possível a calibração de  $^{53}\text{Cr}^+$  sem CRI em função da presença de  $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$ ,  $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  e  $^{35}\text{Cl}^{17}\text{OH}^+$ . Porém, o Cr pôde ser determinado através do  $^{52}\text{Cr}^+$  com CRI e sem padrão interno (Figura 1.68).

Alguns isótopos apresentaram melhores recuperações quando se utiliza CRI em conjunto com padrão interno (Figura 1.69), tais como  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{65}\text{Cu}^+$ ,  $^{64}\text{Zn}^+$ ,  $^{66}\text{Zn}^+$ ,  $^{110}\text{Cd}^+$ ,  $^{111}\text{Cd}^+$ ,  $^{112}\text{Cd}^+$  e  $^{114}\text{Cd}^+$ . Para o  $^{206}\text{Pb}^+$ ,  $^{207}\text{Pb}^+$  e  $^{208}\text{Pb}^+$  todas as condições sem padrão interno (Figura 1.68) apresentaram recuperações em torno de 100%.

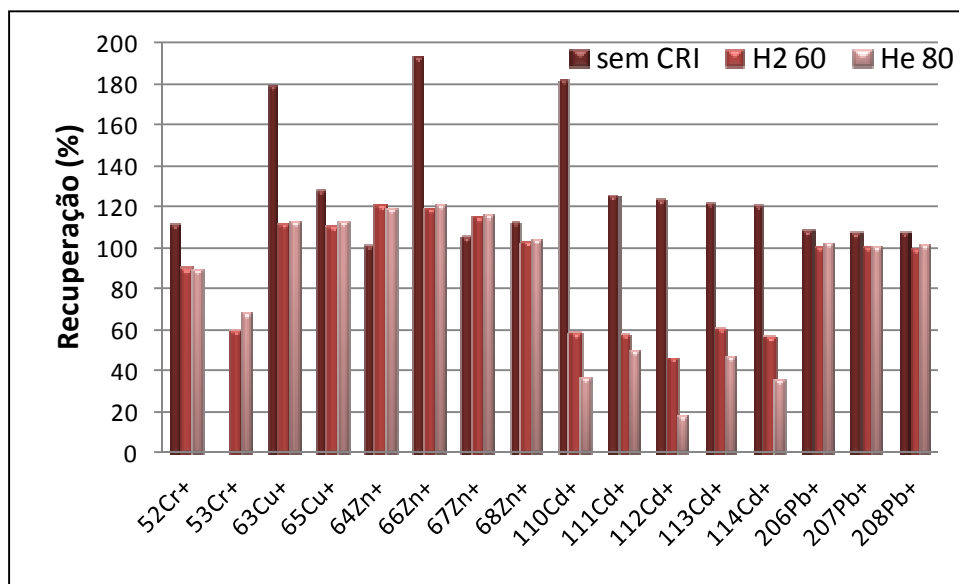


FIGURA 1.68: Recuperações (%) em água régia dos analitos no BCR146R (Sewage Sludge), sem padrão interno, com compatibilização de matriz.

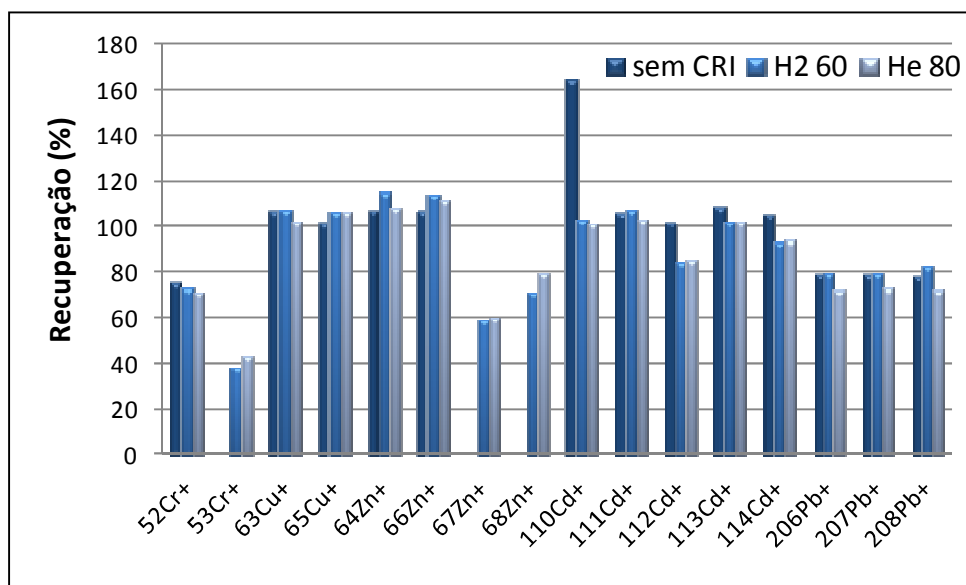


FIGURA 1.69: Recuperações (%) em água régia dos analitos no BCR146R (Sewage Sludge), com padrão interno, com compatibilização de matriz.

Quando se comparam os resultados das recuperações dos materiais de referência certificados sem e com compatibilização de matriz, observa-se que há maior uniformidade nos resultados das extrações quando se realiza a compatibilização. Assim, é possível escolher uma ou duas condições de trabalho para a determinação multielementar dos analitos de interesse.

Como exemplo, em meio de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  com compatibilização de matriz é possível a determinação da maioria dos analitos de interesse usando CRI ( $\text{H}_2$  ou He) sem padrão interno. A exceção é o Pb, que necessita do padrão interno.

Já em meio de  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  com compatibilização de matriz, a condição que resultou em melhores resultados foi CRI com He e sem padrão interno para  $^{64}\text{Zn}^+$ ,  $^{66}\text{Zn}^+$ ,  $^{67}\text{Zn}^+$ ,  $^{68}\text{Zn}^+$ ,  $^{110}\text{Cd}^+$ ,  $^{111}\text{Cd}^+$ ,  $^{112}\text{Cd}^+$ ,  $^{113}\text{Cd}^+$ ,  $^{114}\text{Cd}^+$ ,  $^{206}\text{Pb}^+$ ,  $^{207}\text{Pb}^+$  e  $^{208}\text{Pb}^+$ , e para  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^+$  e  $^{65}\text{Cu}^+$  foi CRI com He mas com padrão interno.

Para o  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ , há uma variabilidade maior nas condições em que se obtiveram boas recuperações, isso provavelmente ocorre por ser uma das etapas onde há maior manipulação da amostra, o que pode ocasionar maiores erros. As melhores condições foram com CRI e  $\text{H}_2$ , sem padrão interno para a determinação de  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{53}\text{Cr}^+$ ,  $^{110}\text{Cd}^+$ ,  $^{111}\text{Cd}^+$ ,  $^{112}\text{Cd}^+$ ,  $^{113}\text{Cd}^+$ ,  $^{206}\text{Pb}^+$ ,  $^{207}\text{Pb}^+$  e  $^{208}\text{Pb}^+$ ,

com CRI e H<sub>2</sub> com padrão interno para <sup>64</sup>Zn<sup>+</sup>, <sup>66</sup>Zn<sup>+</sup>, <sup>67</sup>Zn<sup>+</sup>, <sup>68</sup>Zn e somente com padrão interno no modo padrão (sem CRI) para <sup>65</sup>Cu<sup>+</sup> e <sup>114</sup>Cd<sup>+</sup>.

Para os digeridos em água régia, não houve muita diferença entre a compatibilização de matriz ou não, assim devido a maior facilidade durante o preparo das soluções, as melhores recuperações foram obtidas no modo padrão de operação (sem CRI), sem padrão interno e sem compatibilização de matriz.

As recuperações em todas as condições de trabalho escolhidas foram comparadas com as taxas de recuperação aceitáveis em função da concentração do analito descritas pela “AOAC Peer Verified Methods Program” (TAVERNIERS *et al.*, 2004), a qual descreve que a faixa aceitável para concentrações em torno de 10 µg L<sup>-1</sup> é 60 – 115% e concentrações em torno de 100 µg L<sup>-1</sup> e 1 mg L<sup>-1</sup> é de 80 – 110%.

Os limites de detecção e quantificação (Tabela 1.13) para <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>, <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>, <sup>65</sup>Cu<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn<sup>+</sup>, <sup>66</sup>Zn<sup>+</sup>, <sup>67</sup>Zn<sup>+</sup>, <sup>68</sup>Zn, <sup>110</sup>Cd<sup>+</sup>, <sup>111</sup>Cd<sup>+</sup>, <sup>112</sup>Cd<sup>+</sup>, <sup>113</sup>Cd<sup>+</sup>, <sup>114</sup>Cd<sup>+</sup>, <sup>206</sup>Pb<sup>+</sup>, <sup>207</sup>Pb<sup>+</sup> e <sup>208</sup>Pb<sup>+</sup>, foram calculados conforme as equações do item 1.4.7, para as melhores condições experimentais encontradas.

TABELA 1.13: Limites de detecção (LOD,  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e quantificação (LOQ,  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) para  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{65}\text{Cu}^+$ ,  $^{64}\text{Zn}^+$ ,  $^{66}\text{Zn}^+$ ,  $^{67}\text{Zn}^+$ ,  $^{68}\text{Zn}^+$ ,  $^{110}\text{Cd}^+$ ,  $^{111}\text{Cd}^+$ ,  $^{112}\text{Cd}^+$ ,  $^{113}\text{Cd}^+$ ,  $^{114}\text{Cd}^+$ ,  $^{206}\text{Pb}^+$ ,  $^{207}\text{Pb}^+$ ,  $^{208}\text{Pb}^+$ .

	CH <sub>3</sub> COOH		NH <sub>2</sub> OH.HCl		NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO		Água régia	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
$^{52}\text{Cr}^+$	0,200	0,660	1,42	4,72	$5,74 \times 10^{-2}$	0,19	0,830	2,76
$^{53}\text{Cr}^+$	$3,77 \times 10^{-2}$	0,130	37,4	124,7	0,420	1,40	NC	NC
$^{63}\text{Cu}^+$	0,360	1,21	1,04	3,48	ND	ND	$9,42 \times 10^{-2}$	0,310
$^{65}\text{Cu}^+$	0,400	1,34	1,16	3,88	$5,26 \times 10^{-2}$	0,18	$9,45 \times 10^{-2}$	0,320
$^{64}\text{Zn}^+$	5,60	18,6	2,54	8,46	0,580	1,94	0,750	2,49
$^{66}\text{Zn}^+$	4,90	16,2	1,61	5,38	0,970	3,23	0,890	2,97
$^{67}\text{Zn}^+$	13,6	45,2	21,7	72,4	0,660	2,19	NC	NC
$^{68}\text{Zn}^+$	7,70	25,6	3,12	10,41	1,62	5,41	0,880	2,92
$^{110}\text{Cd}^+$	$1,04 \times 10^{-2}$	$3,47 \times 10^{-2}$	$6,76 \times 10^{-2}$	$2,25 \times 10^{-1}$	$1,57 \times 10^{-2}$	$5,23 \times 10^{-2}$	$3,26 \times 10^{-2}$	0,110
$^{111}\text{Cd}^+$	$4,25 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-2}$	$4,74 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-1}$	$4,62 \times 10^{-2}$	$1,54 \times 10^{-1}$	$6,13 \times 10^{-2}$	0,200
$^{112}\text{Cd}^+$	$5,94 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-2}$	$3,76 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-1}$	$2,58 \times 10^{-2}$	$8,59 \times 10^{-2}$	0,360	1,19
$^{113}\text{Cd}^+$	$9,16 \times 10^{-3}$	$3,05 \times 10^{-2}$	$3,18 \times 10^{-2}$	$1,06 \times 10^{-1}$	$2,20 \times 10^{-2}$	$7,33 \times 10^{-2}$	0,160	0,530
$^{114}\text{Cd}^+$	$3,30 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-2}$	$3,53 \times 10^{-2}$	$1,18 \times 10^{-1}$	$6,31 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-2}$	0,490	1,63
$^{206}\text{Pb}^+$	$9,48 \times 10^{-2}$	$3,16 \times 10^{-1}$	0,110	0,380	$5,50 \times 10^{-2}$	0,180	$9,69 \times 10^{-2}$	0,320
$^{207}\text{Pb}^+$	$9,97 \times 10^{-2}$	$3,32 \times 10^{-1}$	0,140	0,470	0,100	0,340	$8,12 \times 10^{-2}$	0,270
$^{208}\text{Pb}^+$	$6,43 \times 10^{-2}$	$2,14 \times 10^{-1}$	0,090	0,310	$5,67 \times 10^{-2}$	0,190	0,110	0,350

ND: não determinado

#### 1.5.4.2 ESTUDOS DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO DE $^{51}\text{V}^+$ E $^{75}\text{As}^+$

Para verificar se as condições de trabalho da CRI (60 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> e 80 mL min<sup>-1</sup> de He) seriam eficientes e quais seriam as mais indicadas para a determinação dos analitos  $^{75}\text{As}^+$  e  $^{51}\text{V}^+$ , realizou-se estudos de adição e recuperação utilizando as amostras de solo tratadas com vinhaça. Para isso foram realizadas adições em três níveis diferentes e em triplicata, sendo as concentrações adicionadas de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 80  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Também se avaliou o uso de padrões internos para a redução de possíveis efeitos de matriz. Utilizou-se  $^{45}\text{Sc}^+$  como padrão interno para  $^{51}\text{V}^+$  e como a  $m/z$   $^{75}\text{As}^+$  está entre as  $m/z$  de  $^{45}\text{Sc}^+$  e  $^{103}\text{Rh}^+$ , ambos foram avaliados para  $^{75}\text{As}^+$ .

As Tabelas 1.14 e 1.15 apresentam as recuperações (%) e RSD's para cada uma das condições estudadas. Verifica-se que para a menor concentração adicionada, em muitas condições há boas recuperações, porém possuem elevados RSD's, como por exemplo o  $^{51}\text{V}^+$  sem CRI e sem padrão interno apresenta recuperações de 101% porém RSD de 146%.

Levando em consideração as faixas de recuperação aceitáveis, propostas pela AOAC, e também os RSD's aceitáveis em função da concentração ( $1\mu\text{g L}^{-1}$  – 45,3%,  $10\mu\text{g L}^{-1}$  – 32% e  $100\mu\text{g L}^{-1}$  – 22,6), observa-se que para  $^{51}\text{V}^+$  a melhor condição para a determinação deste elemento foi sem CRI e com padrão interno.

Para  $^{75}\text{As}^+$ , observa-se que boas recuperações são obtidas para a menor concentração adicionada quando não se usa padrão interno e sem CRI e adição de He. Porém, a precisão usando a CRI é melhor (menor que 45%) (TAVERNIERS *et al.*, 2004).

Nas Tabelas 1.16 e 1.17, observa-se que os analitos  $^{51}\text{V}^+$  e  $^{75}\text{As}^+$  sofrem interferência de cloreto devido à formação das espécies poliatômicas  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , que interferem nesses dois isótopos. Dentre as condições avaliadas, observou-se boas recuperações e RSD's para ambos os analitos quando foi utilizado  $\text{H}_2$  na CRI, sem padrão interno, indicando que este gás está sendo eficiente na remoção dessas espécies poliatômicas.

Além das interferências devido à presença de cloreto, o  $^{51}\text{V}^+$  também sofre interferência devido à presença de carbono e nitrogênio ( $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ ,  $^{36}\text{Ar}^{14}\text{NH}^+$ ,  $^{36}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ ,  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}_2^+$ ), que podem se formar a partir dos gases atmosféricos, do Ar do plasma e dos reagentes do preparo de amostras.

Nas Tabelas 1.18 e 1.19, observa-se que sem CRI não foi possível a determinação destes elementos devido à intensidade do sinal, indicando a possível presença de interferência poliatômica.

A determinação de  $^{51}\text{V}^+$  e  $^{75}\text{As}^+$  em água régia é muito difícil devido ao teor de cloro no meio e com isso a presença de espécies poliatômicas ( $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ).

TABELA 1.14: Adição e recuperação (%) para  $^{75}\text{As}^+$  e  $^{51}\text{V}^+$ , em  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , sem padrão interno

Analito adicionado	Sem CRI		$\text{H}_2$ 60 mL min $^{-1}$				He 80 mL min $^{-1}$					
	$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	% REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD
5	101	146	89	48,1	108	51,8	142	26,0	153	58,6	114	41,4
50	113	5,5	117	7,2	123	4,0	121	5,0	88	8,2	82	9,7
80	116	8,1	124	7,6	121	7,7	120	8,1	103	8,5	95	10,2

TABELA 1.15: Adição e recuperação (%) para  $^{75}\text{As}^+$  e  $^{51}\text{V}^+$ , em  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , com padrão interno

Analito adicionado	sem CRI						$\text{H}_2$ 60 mL min $^{-1}$						He 80 mL min $^{-1}$							
	$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{45}\text{Sc}^+$ )		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{103}\text{Rh}^+$ )		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{45}\text{Sc}^+$ )		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{103}\text{Rh}^+$ )		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{45}\text{Sc}^+$ )		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{103}\text{Rh}^+$ )			
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD
5	77	26,7	32	104	113	59,8	336	72,9	199	67,3	175	48,2	414	50,3	298	39,5	592	104		
50	86	7,2	86	8,8	141	7,2	135	55,9	123	51,1	155	1,6	177	50,5	155	48,9	152	6,8		
80	88	1,4	64	3,0	97	1,5	65	2,8	65	1,4	102	3,1	91	0,8	84	3,2	104	2,7		



TABELA 1.16: Adição e recuperação (%) para  $^{75}\text{As}^+$  e  $^{51}\text{V}^+$ , em  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ , sem padrão interno

Analito adicionado	Sem CRI		$\text{H}_2$ 60 mL $\text{min}^{-1}$				$\text{He}$ 80 mL $\text{min}^{-1}$					
	$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	% REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD
5 (35)*	145	1,6	57	45,6	87	10,8	77	16,0	81	5,5	22	35,3
50	116	7,5	102	6,7	65	8,2	99	4,9	46	10,8	81	7,2
80	85	10,4	103	3,6	84	10,2	101	6,5	65	5,7	84	4,7

\*para  $^{51}\text{V}^+$ , a menor concentração adicionada foi  $35 \mu\text{g L}^{-1}$ .

TABELA 1.17: Adição e recuperação (%) para  $^{75}\text{As}^+$  e  $^{51}\text{V}^+$ , em  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ , com padrão interno

Analito adicionado	sem CRI		$\text{H}_2$ 60 mL $\text{min}^{-1}$				$\text{He}$ 80 mL $\text{min}^{-1}$											
	$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{45}\text{Sc}^+$ )		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{103}\text{Rh}^+$ )		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{45}\text{Sc}^+$ )		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{103}\text{Rh}^+$ )							
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%						
	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	% REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD
5 (35)*	62	20,0	-59	-34,3	-13	-216	-36	-67,6	-21	-22,4	18	66,2	123	30,5	178	11,0	86	29,9
50	68	29,3	58	24,0	86	29,4	4	550	58	15,6	84	24,1	114	35,1	140	15,4	94	18,1
80	43	1,9	62	3,6	91	3,2	21	64,3	60	9,5	86	6,7	95	10	143	3,8	95	4,5

\*para  $^{51}\text{V}^+$ , a menor concentração adicionada foi  $35 \mu\text{g L}^{-1}$ .

TABELA 1.18: Adição e recuperação (%) para  $^{75}\text{As}^+$  e  $^{51}\text{V}^+$ , em  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ , sem padrão interno

Analito adicionado	Sem CRI		$\text{H}_2$ 60 mL $\text{min}^{-1}$				He 80 mL $\text{min}^{-1}$					
	$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	% REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD
5	ND	ND	121	9,6	ND	ND	71	11,9	ND	ND	63	8,9
50	ND	ND	133	2,9	75	21,7	88	1,05	64	24,2	83	1,7
80	ND	ND	136	9,4	83	13,9	92	3,24	86	4,7	88	4,4

ND: não determinado

TABELA 1.19: Adição e recuperação (%) para  $^{75}\text{As}^+$  e  $^{51}\text{V}^+$ , em  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ , com padrão interno

Analito adicionado	sem CRI						$\text{H}_2$ 60 mL $\text{min}^{-1}$						He 80 mL $\text{min}^{-1}$					
	$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{45}\text{Sc}^+$ )		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{103}\text{Rh}^+$ )		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{45}\text{Sc}^+$ )		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{103}\text{Rh}^+$ )		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{45}\text{Sc}^+$ )		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{103}\text{Rh}^+$ )	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD
5	ND	ND	36	8,1	46	7,8	-251	-40,9	7	50,3	53	7,8	ND	ND	18	26,9	52	18,2
50	ND	ND	59	4,1	89	1,7	35	25,4	58	3,4	88	0,9	20	48,6	53	5,4	85	0,4
80	ND	ND	61	3,8	87	1,8	22	88,4	60	2,8	86	2,1	25	31,2	56	4,5	84	1,4

ND: não determinado

TABELA 1.20: Adição e recuperação (%) para  $^{75}\text{As}^+$  e  $^{51}\text{V}^+$ , em água régia, sem padrão interno.

Analito adicionado	Sem CRI		$\text{H}_2$ 60 mL min $^{-1}$				He 80 mL min $^{-1}$					
	$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	% REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD
5	ND	ND	-109	-5,5	-633	-38,0	-41	-36,3	-610	-68,1	-118	-21,6
50	ND	ND	64	5,7	-19	-196	61	3,3	26	105	65	3,8
80	ND	ND	74	7,1	31	36,3	71	9,9	17	129	70	13,7

ND: não determinado

TABELA 1.21: Adição e recuperação (%) para  $^{75}\text{As}^+$  e  $^{51}\text{V}^+$ , em água régia, com padrão interno.

Analito adicionado	sem CRI						$\text{H}_2$ 60 mL min $^{-1}$						He 80 mL min $^{-1}$					
	$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{45}\text{Sc}^+$ )		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{103}\text{Rh}^+$ )		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{45}\text{Sc}^+$ )		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{103}\text{Rh}^+$ )		$^{51}\text{V}^+$		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{45}\text{Sc}^+$ )		$^{75}\text{As}^+$ ( $^{103}\text{Rh}^+$ )	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD	REC	RSD
5	ND	ND	-152	-0,3	-221	-7,8	-609	-3,0	-125	-2,23	-190	-14,0	-609	-3,2	-125	-6,1	-190	-13,4
50	ND	ND	-5	-12	29	7,1	-50	-14,6	-3,2	-14,8	25	13,0	-50	-11	-3	14,0	25	4,3
80	ND	ND	0,18	737	35	1,6	-27	-7,9	1,0	139	32	8,6	-27	-29	1,0	38,0	32	14,3

ND: não determinado

Observa-se nas Tabelas 1.20 e 1.21 que não foi possível a determinação de  $^{51}\text{V}^+$  em nenhuma das condições estudadas, provavelmente devido à presença de interferentes. Nas condições avaliadas, somente com o uso de CRI ( $\text{H}_2$  ou  $\text{He}$ ) sem padrão interno, obteve-se recuperações e RSD's dentro da faixa indicada pela AOAC para as adições de 50 e 80  $\mu\text{g L}^{-1}$  de  $^{75}\text{As}^+$ , não sendo possível a recuperação da menor quantidade adicionada (5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Entre as duas condições da CRI, a que apresenta melhores RSD's é a que usa o  $\text{H}_2$ .

Os limites de detecção para  $^{75}\text{As}^+$  nas melhores condições avaliadas encontram-se na Tabela 1.22.

TABELA 1.22: Limites de detecção (LOD,  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e quantificação (LOQ,  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) para  $^{51}\text{V}^+$  e  $^{75}\text{As}^+$ .

	$\text{CH}_3\text{COOH}$		$\text{NH}_2\text{OH.HCl}$		$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$		Água régia	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
$^{51}\text{V}^+$	14,6	48,8	359,1	1196,9	0,36	1,19	ND	ND
$^{75}\text{As}^+$	$2,43 \times 10^{-3}$	$8,11 \times 10^{-3}$	31,4	104,7	$4,53 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-2}$	$6,21 \times 10^{-2}$	0,207

ND: não determinado

Os elevados valores de BEC e SBR, associados aos interferentes poliatômicos em meios com alta concentração de cloreto, podem ter produzido altos valores de LOD e LOQ quando o extrator usado foi  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ , tanto para  $^{51}\text{V}^+$ , como para  $^{75}\text{As}^+$ .

### 1.5.4.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE SOLO TRATADAS COM VINHAÇA

Após a determinação dos analitos nos CRM's e definição das condições experimentais de análise, fez-se a determinação de As, Cd, Cr, Cu, Pb, V e Zn nas amostras de dois tipos de solo (argiloso e arenoso) que receberam adição de duas doses de vinhaça (150 e 300  $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ ).

Os isótopos utilizados foram os que apresentaram melhores resultados na recuperação dos analitos nos CRM's, em cada etapa da extração seqüencial, dando-se preferência para os isótopos mais abundantes. Na fração 1 os isótopos foram:  $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{114}\text{Cd}^+$ ,  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{206}\text{Pb}^+$ ,  $^{51}\text{V}^+$ ,  $^{64}\text{Zn}^+$ , na fração 2:  $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{114}\text{Cd}^+$ ,  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{208}\text{Pb}^+$ ,  $^{51}\text{V}^+$ ,  $^{64}\text{Zn}^+$ , na fração 3:  $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{111}\text{Cd}^+$ ,  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{65}\text{Cu}^+$ ,  $^{208}\text{Pb}^+$ ,  $^{51}\text{V}^+$ ,  $^{64}\text{Zn}^+$  e nos digeridos:  $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{111}\text{Cd}^+$ ,  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{208}\text{Pb}^+$ ,  $^{51}\text{V}^+$ ,  $^{64}\text{Zn}^+$ .

Os resultados são apresentados nas Tabelas 1.23 e 1.24.

TABELA 1.23: Extração seqüencial dos solos tratados com vinhaça ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) – Solo argiloso (n=3).

	Amostra	Fração 1	Fração 2	Fração 3	Fração 4
As	ARG 0	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	ARG 150	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	ARG 300	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Cd	ARG 0	< LOD	0,26 ± 0,09	< LOD	< LOD
	ARG 150	< LOD	0,39 ± 0,14	< LOD	< LOD
	ARG 300	< LOD	0,44 ± 0,08	< LOD	< LOD
Cr	ARG 0	< LOD	< LOD	52,7 ± 6,5	82,2 ± 0,8
	ARG 150	< LOD	< LOD	42,8 ± 2,5	82,8 ± 2,7
	ARG 300	< LOD	< LOD	42,6 ± 3,3	79,5 ± 0,8
Cu	ARG 0	5,74 ± 0,35	13,2 ± 3,9	72,6 ± 2,7	136 ± 119
	ARG 150	9,42 ± 0,74	17,6 ± 1,3	67,0 ± 5,2	139 ± 16
	ARG 300	9,07 ± 0,18	20,6 ± 4,0	71,1 ± 1,7	101 ± 21
Pb	ARG 0	< LOD	46,0 ± 2,5	15,1 ± 0,5	18,0 ± 0,8
	ARG 150	< LOD	48,8 ± 1,0	14,3 ± 0,7	17,4 ± 0,2
	ARG 300	< LOD	52,4 ± 1,4	12,0 ± 2,0	16,2 ± 1,2
V	ARG 0	< LOD	< LOD	217 ± 3	ND
	ARG 150	< LOD	< LOD	188 ± 5	ND
	ARG 300	< LOD	< LOD	172 ± 10	ND
Zn	ARG 0	81,8 ± 13,9	69,5 ± 4,9	7,60 ± 0,63	214 ± 18
	ARG 150	96,0 ± 7,8	72,3 ± 2,6	8,63 ± 1,15	223 ± 22
	ARG 300	112 ± 15	65,4 ± 7,7	4,84 ± 1,89	150 ± 22

ND: não determinado

TABELA 1.24: Extração seqüencial dos solos tratados com vinhaça ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) – Solo arenoso (n=3).

	Amostra	Fração 1	Fração 2	Fração 3	Fração 4
As	ARG 0	< LOD	< LOD	$0,512 \pm 0,302$	< LOD
	ARG 150	< LOD	< LOD	$0,382 \pm 0,124$	< LOD
	ARG 300	< LOD	< LOD	$0,430 \pm 0,094$	< LOD
Cd	ARG 0	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	ARG 150	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	ARG 300	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Cr	ARG 0	< LOD	< LOD	$9,47 \pm 0,75$	$26,3 \pm 0,8$
	ARG 150	< LOD	< LOD	$12,6 \pm 1,5$	$31,3 \pm 13,1$
	ARG 300	< LOD	< LOD	$12,8 \pm 1,6$	$26,1 \pm 3,6$
Cu	ARG 0	$5,89 \pm 0,52$	$16,1 \pm 0,2$	$18,1 \pm 2,2$	$33,3 \pm 1,5$
	ARG 150	$4,97 \pm 0,14$	$11,8 \pm 2,0$	$22,9 \pm 2,4$	$29,7 \pm 1,3$
	ARG 300	$4,85 \pm 0,25$	$13,2 \pm 1,6$	$23,0 \pm 1,1$	$29,6 \pm 3,3$
Pb	ARG 0	$2,88 \pm 1,46$	$24,1 \pm 1,1$	$3,21 \pm 1,39$	$15,8 \pm 0,9$
	ARG 150	$1,53 \pm 0,36$	$25,3 \pm 1,1$	$1,90 \pm 1,54$	$14,2 \pm 0,5$
	ARG 300	$2,96 \pm 1,39$	$24,0 \pm 0,6$	$3,47 \pm 1,06$	$16,3 \pm 2,1$
V	ARG 0	< LOD	$59,7 \pm 7,0$	$119 \pm 6$	ND
	ARG 150	< LOD	$70,6 \pm 7,5$	$118 \pm 8$	ND
	ARG 300	< LOD	$45,8 \pm 8,8$	$136 \pm 8$	ND
Zn	ARG 0	$11,7 \pm 1,2$	$5,02 \pm 1,08$	< LOD	$19,1 \pm 3,0$
	ARG 150	$11,5 \pm 1,4$	$7,58 \pm 0,75$	< LOD	$7,75 \pm 4,62$
	ARG 300	$15,4 \pm 5,5$	$8,58 \pm 2,80$	< LOD	$7,86 \pm 1,04$

ND: não determinado

Os resultados obtidos nas diferentes frações indicam diferenças entre os solos e na distribuição de alguns elementos nas diferentes frações. Em alguns casos, as concentrações dos analitos encontram-se abaixo do limite de detecção.

A primeira etapa do BCR, que utiliza ácido acético como extrator é denominada etapa trocável ou solúvel em ácido. Essa etapa é capaz de extrair os metais que são precipitados como carbonatos, sendo susceptível a mudanças de pH, e são os elementos que mais estão disponíveis para as plantas (MELO e ALLEONI, 2009).

Foi aplicado o teste  $t$  pareado para avaliar se houve mudança significativa nos teores dos analitos com as adições de vinhaça.

Na fração 1, observou-se que As, Cd, Cr e V encontram-se abaixo do LOD em ambos os solos estudados, e Pb abaixo do LOD no solo argiloso. No solo argiloso, foi observado que para o Zn, no nível de significância de 95%, não houve diferença estatística para as doses de vinhaça adicionadas, já o Cu apresentou um ligeiro aumento estatisticamente significativo nos teores quando a vinhaça é adicionada. Para o solo arenoso observou-se que para Cu, Pb e Zn no nível de 95%, não houve diferença estatística entre os tratamentos que o solo recebeu. Os teores de Zn no solo arenoso encontram-se entre o LOD e o LOQ, uma região não recomendada para a obtenção de dados quantitativos.

Na segunda etapa do BCR, denominada etapa redutível, na qual se emprega cloridrato de hidroxilamina, ocorre a disponibilização dos metais associados aos óxidos de ferro e manganês, que podem ser dissolvidos por alterações no potencial redox. No solo arenoso, verificou-se que o As, Cd e Cr encontram-se abaixo do LOD e, no solo argiloso, encontram-se o As, Cr e V.

Aplicando o teste  $t$ , observou-se que não houve diferença significativa entre os tratamentos do solo para os Cd, Cu, Pb e Zn no solo argiloso e Cu, V, Pb e Zn no solo arenoso, porém a concentração de Zn encontra-se na região entre o LOD e o LOQ.

A terceira etapa do BCR, a qual emprega peróxido de hidrogênio e acetato de amônio para extração, denominada etapa oxidável, disponibiliza os metais associados por complexação com a matéria orgânica. A complexação é um fenômeno seletivo e muitos dos complexos formados tornam-se pouco solúveis ou já são formados com ligantes pouco solúveis, tais como, ácidos húmicos. Os metais liberados nesta etapa encontram-se menos disponíveis ao meio, porque não se trata puramente de fenômeno eletrostático. Os equilíbrios neste caso são de complexação, envolvendo a formação de ligações coordenadas (ALLOWAY, 1990; McBRIDE, 1994; LINDSAY, 2001).

Nesta fração os analitos As e Cd encontram-se abaixo do LOD no solo argiloso e no solo arenoso Cd e Zn se encontram abaixo do LOD.

No solo argiloso observou-se que os teores de Cr, Cu, Pb e Zn não variaram significativamente (95% de confiança) com as adições de vinhaça. Já o V apresentou diferença significativa estatisticamente com os tratamentos, mas como

pode-se observar o teor de V no solo testemunha é maior que nos solos com vinhaça e isso talvez possa estar ocorrendo devido às interferências de carbono e nitrogênio ( $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ ,  $^{36}\text{Ar}^{14}\text{NH}^+$ ,  $^{36}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ ,  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}_2^+$ ) nessa razão massa/carga (51).

No solo arenoso também não há diferença estatística para As, Cr, Cu, Pb e V, indicando que a vinhaça adicionada não contribuiu para a elevação dos teores desses analitos no solo. O As que foi encontrado no solo arenoso, provavelmente é proveniente do próprio solo, já que no argiloso ele encontra-se abaixo do LOD.

A etapa residual contém os metais que não são solubilizados nas etapas anteriores, e os resultados indicam que em ambos os solos a maior proporção dos analitos encontram-se nessa fase. Possivelmente, esses analitos fazem parte da constituição mineralógica do solo e não oferecem riscos de contaminação às plantas, animais e ao homem, pois se encontram mais fortemente ligados à matriz.

Em ambos os solos o As e Cd encontram-se abaixo do LOD. No solo argiloso os elementos Cr, Cu, Pb e Zn não apresentaram diferença estatística entre os tratamentos que o solo recebeu, o mesmo ocorre para Cr, Cu e Pb no solo arenoso.

A amostra testemunha do solo arenoso apresenta um teor de Zn maior que as amostras que receberam vinhaça, sendo esta diferença significativa entre a testemunha e o solo que recebeu a maior dosagem de vinhaça. Isso se deve provavelmente à contaminação da amostra testemunha durante o preparo da amostra, já que na terceira etapa da extração sequencial, a pré-digestão com  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorre com o frasco aberto.



## 1.6 CONCLUSÕES

Como foi observado através do estudo dos espectros de fundo sem a injeção de gases na interface, muitas espécies poliatômicas são formadas a partir do plasma de Ar e dos reagentes utilizados no preparo de amostras. Os dois gases injetados na interface (CRI) para a remoção das interferências espectrais apresentaram respostas diferentes frente a algumas espécies poliatômicas, porém ambos se mostraram eficientes na remoção e/ou redução de várias espécies quando os gases foram introduzidos a partir do skimmer. Por outro lado, a introdução de gases no cone de amostragem se mostrou ineficiente na correção das interferências poliatômicas.

A introdução de 60 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> e 80 mL min<sup>-1</sup> de He no skimmer, foram as vazões que apresentaram melhor eficiência na correção de interferentes.

Durante a avaliação dos CRM, verificou-se que a construção das curvas de calibração somente com meio extrator e padrão interno não foram eficientes para a correção dos efeitos de transporte. Para isso foi necessário realizar a compatibilização inorgânica (elementos majoritários) da curva de calibração e dos brancos. O padrão interno é necessário para a determinação de Pb e V na fração 1 (ácido acético), Cr e Cu na fração 2 (cloridrato de hidroxilamina), Cu, Zn e Cd (m/z 114) na fração 3 (acetato de amônio).

A determinação de V e As em digeridos com água régia em baixas concentrações, mesmo utilizando a CRI, foi prejudicada devido o alto teor de cloreto que permite a formação de espécies poliatômicas (<sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup> e <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>), que interferem na determinação desses analitos.

A extração sequencial dos solos mostrou que a vinhaça contribuiu somente para o aumento do teor de Cu na fração trocável do solo argiloso. As maiores concentrações encontradas dos elementos estudados se encontram nas frações menos solúveis, portanto menos disponíveis para as plantas. O solo argiloso possui concentrações maiores dos analitos, provavelmente devido à diferenças nas suas características texturais, químicas e físicas.

De uma maneira geral, foi possível avaliar o comportamento de estratégias, como o uso da CRI, de padrão interno e compatibilização de matrizes, como forma de minimizar interferências em matrizes complexas, viabilizando determinações até então tidas como difíceis por ICP-MS.

## 1.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELNOUR, Y. "Concept innovant de l'Interface à Collision et Réaction (CRI) pour la gestion des interférences polyatomiques en ICP-MS. Application au dosage multi élémentaire dans les matrices biologiques". *Annales de Toxicologie Analytique*, **19** : 97, 2007.

AGAZZI, A. & PIROLA, C. "Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation". *Microchem. J.*, **67** : 337, 2000.

ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soils*, New York, John Wiley, 1990, p. 339.

BACON, J. R. & DAVIDSON, C. M. "Is there a future for sequential chemical extraction?". *Analyst*, **133** : 25, 2008.

BANDURA, D. R., BARANOV, V. I. & TANNER, S. D. "Reaction chemistry and collisional processes in multipole devices for resolving isobaric interferences in ICP-MS". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370** : 454, 2001.

BECKER, J. S. *Inorganic Mass Spectrometry*. Chichester, John Wiley & Sons, 2007, p. 496.

BEDNAR, A.J. "Determination of vanadium by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry". *Talanta*, **78** : 453, 2009a.

BEDNAR, A.J.; KIRGAN, R.A. & JONES, W.T. "Comparison of standard and reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry in the determination of chromium and selenium species by HPLC-ICP-MS". *Anal. Chim. Acta*, **632** : 27, 2009b.

BIANCHI, S. R. *Avaliação química de solos tratados com vinhaça e cultivados com alfafa*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2008. Dissertação de Mestrado, 108 p.

BRADY, N. C. *Natureza e Propriedades dos Solos*. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1983.

CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S. & GERALDI, R. N. *Características químicas e físicas de solo que recebeu vinhaça por longo tempo*. Boletim Técnico n. 76, Instituto Agrônomo de Campinas, 1983, 30p.

CHRASNÝ, V.; KOMÁREK, M.; MIHALJEVIC, M. & STÍCHOVÁ, J. "Vanadium determination in chloride matrices using ICP-MS: finding the optimum collision/reaction cell parameters for suppressing polyatomic interferences". *Anal. Bioanal. Chem.*, **385** : 962, 2006.

COLON, M.; HIDALGO, M. & IGLESIAS, M. "Correction strategies over spectral interferences for arsenic determination in aqueous samples with complex matrices by quadrupole ICP-MS". *J. Anal. At. Spectrom.*, **24** : 518, 2009.

COTTINGHAM, K. "ICP-MS: It's Elemental". *Anal. Chem.*, 35A-38A, 2004.

D'ILIO, S.; PETRUCCI, F.; D'AMATO, M.; DI GREGORIO, M.; SENOFONTE, O. & VIOLANTE, N. "Method validation for determination of arsenic, cadmium, chromium and lead in milk by means of dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **624** : 59, 2008.

D'ILIO, S.; VIOLANTE, N.; MAJORANI, C. & PETRUCCI, F. "Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of total As, Cr, Se and V in complex matrices: Still a challenge? A review". *Anal. Chim. Acta*, **698** : 6, 2011.

DUAN, T.; SONG, X.; GUO P.; LI, H.; PAN, L.; CHEN, H. & XU, J. "Elimination of matrix effect and spectral interference by two compactly combined separations in the determination of Cd in geological samples with high Mo, Zr or Sn contents by ICP-MS". *J. Anal. At. Spectrom.*, **22** : 403, 2007.

DUFAILY, V.; NOËL, L. & GUÉRIN, T. "Determination of chromium, iron and selenium in foodstuffs of animal origin by collision cell technology, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), after closed vessel microwave digestion". *Anal. Chim. Acta*, **565** : 214, 2006.

DULUDE, J. "Selecting the best ICP sample introduction system". *Spectroscopy*, october, 2008.

ELLIOT, S.; KNOWLES, M. & KALINITCHENKO, I. "A New Direction in ICP-MS". *Spectroscopy*, **19** : 30, January, 2004.

ELLIOT, S., KALINITCHENKO, I., HOSS, T. "Innovative High Sensitivity 90-degree Reflecting Icp-MS Ion Optics for routine sample analysis", Varian, Inc. Advantage Note 2, 10/05.

EVANS, E. H. & GIGLIO, J. J. "Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry A Review". *J. Anal. At. Spectrom.*, **8** : 1, 1993.

FELDMANN, I.; JAKUBOWSKI, N. & STUEWER, D. "Application of hexapole collision and reaction cell in ICP-MS. Part I: Instrumental aspects and operational optimization". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365** : 415, 1999a.

FELDMANN, I.; JAKUBOWSKI, N. & THOMAS, C. "Application of hexapole collision and reaction cell in ICP-MS. Part II: Analytical figures of merit and first applications". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365** : 422, 1999b.

FIALHO, L. L.; PEREIRA, C. D & NÓBREGA, J. A. "Combination of cool plasma and collision-reaction interface for correction of polyatomic interferences on copper signals in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **66** : 389, 2011.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I. & BENDICHO, C. "Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples". *J. Environ. Monitor.*, **4** : 823, 2002.

FLEM, B.; GRIMSTVEDT, A. & COOK, N. J. "Lead isotope determinations by inductively-coupled plasma mass spectro metry (ICP-MS): potential of sector field instruments". *Norges geolog iske undersekelse Bulletin*, **436** : 203, 2000.

FRASER, M. M.; BEAUCHEMIN, D. "Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma-mass spectroscopy. Part 1: Elemental ions". *Spectrochim. Acta B*, **55** : 1705, 2000.

FRASER, M. M.; BEAUCHEMIN, D. "Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma-mass spectroscopy. Part 2: Polyatomic ions". *Spectrochim. Acta B*, **56** : 2479, 2001.

FREIRE, W. J. & CORTEZ, L. A. B. *Vinhaça de cana-de-açúcar*. 1 ed. Guaíba: Agropecuária, 2000, p.203.

GAINES, P. "Sample Introduction for ICP-MS and ICP-OES". *Spectroscopy*, **20**, 2005.

GARDOLINSKI, P. C. F. C.; PACKER, A. P.; ALMEIDA, C. R. & GUINÉ, M. F. "Determination of Cd, Pb, Zn and Cu in sediment compartments by sequential extraction and isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS). *J. Braz. Chem. Soc.*, **13** : 375, 2002.

GEMTOS, T. A., CHOULIARAS, N. & MARAKIS, ST. "Vinasse rate time of application and compaction effect on soil properties and durum wheat crop". *J. Agric. Engeng. Res.*, **73** : 283, 1999.

GINÉ-ROSIAS, M.F. *Espectrometria de massas com fonte de plasma*. Piracicaba, CENA, 1999, p.118.

GLÓRIA, N. A. & ORLANDO FILHO, J. *Aplicação da vinhaça como fertilizante*. Boletim Técnico Planalsucar, **5**(1), 1983, p.38.

GUILHERME, L. R. G. "Causas da baixa fertilidade". *DBO Agrotecnologia*, **2** : 6, 2005.

GUNKEL, G.; KOSMOL, J.; SOBRAL, M.; ROHN, H.; MONTENEGRO, S. & AURELIANO, J. "Sugar cane industry as a source of water pollution – case study on the situation in Ipojuca River, Pernambuco, Brazil". *Water Air Soil Pollut*, **180** : 261, 2007.

HOUK, R. S. "Inductively coupled plasma-mass spectrometry and the European discovery of America". *J. Chem. Educ.*, **77** : 598, 2000.

HOUK, R. S. "Mass spectrometry of inductively coupled plasma". *Anal. Chem.*, **58** : 97A, 1986.

HOUK, R. S.; FASSEL, V. A.; FLESCHE, G. D.; SVEC, H. J.; GRAY, A. L. & TAYLOR, C. E. "Inductively coupled argon plasma as ion sources for mass spectrometric determination of trace elements". *Anal. Chem.*, **52** : 2283, 1980.

HU, Z.; GAO, S.; HU, S.; YUAN, H.; LIU, X. & LIU, Y. "Supression of interferences dor direct determination of arsenic in geological samples by inductively coupled mass spectrometry". *J. Anal At. Spectrom.*, **20** : 1263, 2005.

IGLESIAS, M.; GILON, N.; POUSSSEL, E. & MERMET, J. M. "Evaluation of an Icp-collision/reaction cell-MS system for the sensitive determination of spectrally interfered and non-interfered elements using the same gas conditions". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** : 1240, 2002.

JAKUBOWSKI, N. & STUEWER, D. "New Instrumental Developments and Analytical Applications in ICP-MS". IN: *Plasma Source Mass Spectrometry – Developments and Applications*. HOLLAND G. & TANNER S. D. (Eds.). Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1997.

KALINITCHENKO, I.; WANG, X. D. & STURMAN, B. "Simple and effective control of spectral overlap interferences in ICP-MS". *Spectroscopy*, October, 2008.

KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; SIDDIQUI, A.; KAZI, G. G.; ARAIN, M. B. & AFRIDI, H. I. "An ultrasonic assisted extraction method to release heavy metals from untreated sewage sludge samples". *Chemosphere*, **63** : 411, 2006

KRUG, F. J. *Métodos de Preparo de Amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. Piracicaba, 2008, p.340.

KRUSHEVSKA, A.; WAHEED, S.; NÓBREGA, J. A.; AMARISIRIWARDENA, D. & BARNES, R. M. "Reducing polyatomic interferences in the ICP-MS determination of chromium and vanadium in biofluids and tissues". *Appl. Spectrosc.*, **52** : 205,1998.

KUO, C.Y.; JIANG, S.J. & SAHAYAM, C. "Speciation of chromium and vanadium in environmental samples using HPLC-DRC-ICP-MS". *J. Anal At. Spectrom.*, **22** : 636, 2007.

LINDSAY, W. L. *Chemical equilibria in soils*. Caldwell, New Jersey: The Blackburn, Press, 2001, p. 449.

LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O .B. & LENZI, E. *Fundamentos da Química do Solo*. 2a ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 2002.

McBRIDE, M. B. *Environmental Chemistry of Soils*. New York, Oxford Pres, 1994, p. 406.

McCURDY, E. & WOODS, G. "The application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using He as a non-reactive cell gas". *J. Anal. At. Spectrom.*, **19** : 607, 2004.

McSHANE, W. J.; PAPPAS, R. S. & PASCHAL, D. "Analysis of total arsenic, total selenium and total chromium in urine by inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry". *J. Anal At. Spectrom.*, **22** : 630, 2007.

MADEJÓN, E.; LÓPEZ, R.; MURILLO, J. M. & CABRERA, F. "Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain)". *Agric., Ecos. Environ.*, **84** : 55, 2001.

MALAVOLTA, E. *Manual de Química Agrícola: adubos e adubação*. São Paulo, Editora Agronômica Ceres, 1981.

MAY, T. W. & WIEDMEYER, R. H. "A table of polyatomic interferences in ICP-MS". *Atomic Spectroscopy*, **19** : 150, 1998.

MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F. *Química e Mineralogia do Solo. Parte II Aplicações*. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

MEURER, E. J. *Fundamentos de Química do Solo*. Porto Alegre, Editora Gênese, 2000.

MONTASER, A. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. New York, Wiley-VCH, 1998, p. 964.

NARDI, E. P.; EVANGELISTA, F. S.; TORMEN, L.; SAINT'PIERRE, T. D.; CURTIUS, A. J.; SOUZA, S. S. & BARBOSA Jr.; F. "The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples". *Food Chemistry*, **112** : 727, 2009.

Norma CETESB P4.231 – "Vinhaça – Critérios e Procedimentos para Aplicação no Solo Agrícola – de março de 2005", disponível em [http://www.orplana.com.br/corpo\\_legislacao\\_orplana\\_24.asp](http://www.orplana.com.br/corpo_legislacao_orplana_24.asp). Acessado em 28/08/2008.

OLESIK, J. W. "Elemental analysis using ICP OES and ICP-MS. An Evaluation and Assessment of Remaining Problems". *Anal. Chem.*, **63** : 12A, 1991.

ORLANDO FILHO, J. *Nutrição e adubação da cana-de-açúcar no Brasil*. Piracicaba, IAA/Planalsucar, 1983.

PERKIM ELMER, "The third minute guide to ICP-MS", 2001.

PEREIRA, C. D; GARCIA, E. E.; SILVA, F. V.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Behavior of arsenic and selenium in an ICP-QMS with collision and reaction interface". *J. Anal. At. Spectrom.*, **25** : 1763, 2010.

PEREIRA, J. P.; ALVARENGA, E. M.; TOSTES, J. R. P. & FONTES, L. E. F. "Efeito da adição de diferentes dosagens de vinhaça a um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico na germinação e vigor de sementes de milho". *R. Bras. Sementes*, **14** : 147, 1992.

- PUEYO, M.; RAURET, G.; LÜCK, D.; YLI-HALLA, M.; MUNTAU, H.; QUEVAUVILLER, PH. & LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F. "Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimized three-step sequential extraction procedure". *J. Environ. Monit.*, **3** : 243, 2001.
- QUEVAUVILLER, PH.; RAURET, G.; LOPEZ-SANCHEZ, J. F.; RUBIO, R.; URE, A. & MUNTAU, H. "Certification of a trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure". *Science of the Total Environmental*, **205** : 223, 1997.
- RAIJ, B. VAN; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas, Instituto Agrônômico de Campinas, 2001.
- RAMOS, J. "Celebrating 25 years of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry". *American Laboratory*, September, 2008.
- RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; SAHUQUILLO, A.; RUBIO, R.; DAVIDSON, C.; URE A. & QUEVAUVILLER, P. "Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials". *J. Environ. Monit.*, **1** : 57, 1999.
- RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; SAHUQUILLO, A.; BARAHINA, E.; LACHICA, M.; URE, A. M.; DAVIDSON, C. M.; GOMEZ, A.; LUCK, D.; BACON, J.; YLI-HALLA, M.; MUNTAU, H. & QUEVAUVILLER, PH. "Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal content in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content". *J. Environm. Monit.*, **2** : 228, 2000.
- REED, N. M.; CAIRNS, R. O.; HUTTON, R. C. & TAKAKU, Y. "Characterization of Polyatomic Ion Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry using a High Resolution Mass Spectrometer". *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** : 881, 1994.
- RODUSHKIN, I.; RUTH, T. & KLOCKARE, D. "Non-spectral interferences caused by a saline water matrix in quadrupole and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** : 159, 1998.
- SAHUQUILLO, A.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R. P.; DAVIDSON, C. M. & URE, A. M. "Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure". *Anal. Chim. Acta*, **382** : 317, 1999.
- SALIN, E. D.; ANTLER, M. & BORT, G. "Evaluation of the simulation use of standard additions and internal standards calibration techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **19** : 1498, 2004.
- SARTOROS, C. & SALIN, E.D. "Automatic selection of internal Standards in inductively coupled plasma-mass spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **54** : 1557, 1999.

- SILVA, M. L. S. & VITTI, G. C. "Fracionamento de Metais Pesados em Solo Contaminado antes e Após Cultivo de Arroz". *Quím. Nova*, **31** : 1385, 2008.
- SUCHAROVÁ, J. "Optimization of DRC ICP-MS for determining selenium in plants". In press (2011), *J. Anal. At. Spectrom.*, DOI: 10.1039/C1JA10095E.
- TAN, S. H. & HORLICK, G. "Background spectral features in inductively coupled plasma / mass spectrometry". *Appl. Spectrosc.*, **40** : 445, 1986.
- TAVERNIERS, I.; LOOSE, M. & BOCKSTAELE, E. "Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance". *Trends in Anal. Chem.*, **23** : 535, 2004
- TEJADA, M. & GONZALEZ, J. L. "Beet vinasse applied to wheat under dryland conditions affects soil properties and yield". *Europ. J. Agronomy*, **23** : 336, 2005.
- TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L. G.; MUNTAU, H.; LEEUWEN, H. P. VAN. & LOBINSKI, R. "Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches". *Pure Appl. Chem.*, **72** : 1453, 2000
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. P. & BISSON, M. "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". *Anal. Chem.*, **51** : 844, 1979
- THOMAS, R. *Practical Guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*. 2 ed. Boca Raton, CRC Press, 2008, p. 347.
- THOMPSON, J. J. & HOUK, R. S. "A study of internal standardization in Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry". *Applied Spectroscopy*, **41** : 801, 1987.
- THOMSEN, V.; ROBERTS, G. & BURGUESS, K. "The concept of background equivalent concentration in spectrochemistry". *Spectroscopy*, **15** : 33, 2000.
- UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar, disponível em: <http://www.unica.com.br>, acessado em 13/05/2011.
- URE, A. M.; QUEVAULVILLER, P. H.; MUNTAU, H. & GRIEPINK, B. "Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities", *International J. Environ. Anal. Chem.*, **51** : 135, 1993.
- VAN RAIJ, B. *Fertilidade do Solo e Adubação*. Piracicaba, Editora Agronômica Ceres, 1991.
- VANHAECKE, F.; VANHOE, H. & DAMS, R. "The use of internal standards in ICP-MS". *Talanta*, **39** : 737, 1992.
- VIEIRA, E. C.; LEMOS, S. G.; KAMOGAWA, M. Y.; NÓBREGA, J. A. & NOGUEIRA, A. R. A. "Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis". *R. Bras. Ci. Solo*, **29** : 547, 2005.



WANG, X. & KALINITCHENKO, I. "Principles and performance of the Collision Reaction Interface for the Varian 820-MS". Varian, Inc. Advantage Note 1, 10/05.

XING, L.; BEAUCHEMIN, D. "Chromium speciation at trace level in potable water using hyphenated ion exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry with collision/reaction interface". *J. Anal. At. Spectrom.*, **25** : 1046, 2010.

YANG, X. J. & LOW, G. K. C. "Validation of a digestion procedures for ICP-AES and dynamic reaction cell ICP-MS for trace elemental analysis in environmental samples". *Environ. Chem. Lett.*, **7** : 381, 2009.

# **Capítulo 2**

---

---

**Análise de espécies voláteis por geração de hidretos  
on-line utilizando um multinebulizador com  
tecnologia Flow Blurring<sup>®</sup>**



## 2.1 INTRODUÇÃO

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) surgiu como técnica analítica na década de 1960 (GREENFIELD *et al.*, 1964; WENDT e FASSEL, 1965). Os primeiros equipamentos foram introduzidos comercialmente em 1974 e tornaram-se amplamente usados em análises de rotina (MONTASER e GOLIGHTLY, 1992; MERMET e POUSSEL, 1995). Essa grande aceitação se deve principalmente à relativa facilidade de manuseio dos equipamentos, capacidade de análises multielementares e alta sensibilidade para alguns elementos (DUBUISSON *et al.*, 1997).

Em um ICP OES a amostra normalmente é transportada para o equipamento na forma líquida (GAINES, 2005), e é convertida em aerossol por um nebulizador, sendo as gotículas maiores separadas das menores na câmara de nebulização (DULUDE, 2008). O aerossol é transportado para o plasma, onde sofre os processos de dessolvatação, vaporização, atomização e excitação e/ou ionização. Os átomos e íons excitados retornam ao seu estado fundamental emitindo linhas em múltiplos comprimentos de onda, que são separados por um policromador e cujas intensidades são medidas por um sistema de detecção (BOSS e FREDEEN, 1997).

Uma representação dos componentes de um ICP OES é apresentada na Figura 2.1.

Os equipamentos 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 (Figura 2.2).

Algumas das desvantagens da técnica ICP OES, no caso de sistemas de introdução de amostras líquidas, são as interferências de matriz (efeitos de matriz) e a baixa eficiência de transporte (BOSS e FREDEEN, 1997).

As interferências de matriz se referem às interferências provenientes da composição da amostra ou dos reagentes, o que pode resultar tanto em elevação quanto diminuição do sinal do analito (IGLÉSIAS *et al.*, 2004).

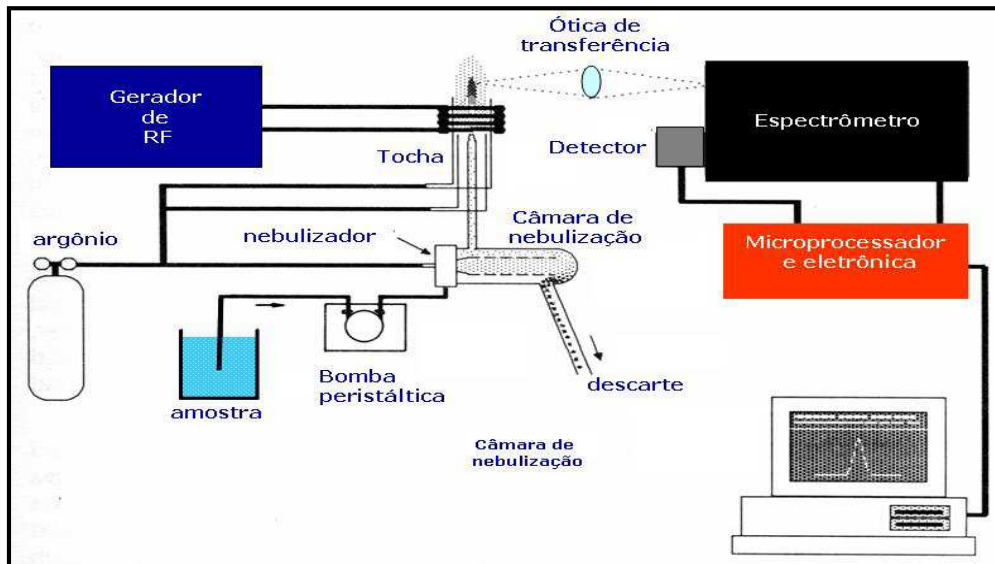


FIGURA 2.1: Componentes principais de um ICP OES típico (BOSS e FREDEEN, 1997).



FIGURA 2.2: Fotos dos equipamentos mostrando as configurações: a) axial e b) radial (SILVA, 2004).

Elementos facilmente ionizáveis tanto podem aumentar quanto diminuir a intensidade de sinal dos analitos (ROMERO *et al.*, 1997). A acidez pode alterar as propriedades físicas da solução a ser introduzida no plasma e também causar efeitos nos processos de atomização, excitação e ionização no plasma (TODOLI *et al.*, 1999). Emissões indesejáveis decorrentes da presença de compostos orgânicos residuais ou elementos concomitantes da amostra podem ocorrer principalmente nas proximidades da região mais fria do plasma, na qual processos de recombinação são favorecidos (THOMPSON e BARNES, 1992).

Algumas alternativas têm sido propostas para corrigir os efeitos de matriz em ICP OES, sendo as principais: compatibilização de matriz (RONCEVIC e SIROKI, 1994), uso de padrão interno (GROTTI e FRACHE, 2003) e adição de analito (VANHOE *et al.*, 1995).

A maneira mais comum de introdução de amostra é na forma de um aerossol, que é produzido pela passagem da amostra líquida através de um nebulizador (BROWNER e BOORN, 1984a, 1984b; GAINES, 2005). Os nebulizadores mais utilizados são os pneumáticos, porém apresentam baixa eficiência de transporte, somente 1- 2% da amostra chega ao plasma, e não suportam altos teores de sólidos dissolvidos (HILL, 2007).

Para melhorar a capacidade de introdução de amostras novos nebulizadores têm sido desenvolvidos e comercializados, entre eles estão os nebulizadores de alta eficiência (HEN) (NAM, *et al.*, 1994; LIU, *et al.*, 1996), nebulizadores microconcêntricos (MIC) (VANHAECKE, *et al.*, 1996), nebulizador pneumático hidráulico de alta pressão (TODOLÍ, *et al.*, 1997), nebulizadores ultrasônicos (HUANG, *et al.*, 1999), nebulizadores de injeção direta (DIN) (WIEDERIN, *et al.*, 1991), nebulizadores de injeção direta de alta eficiência (DIHEN) (MCLEAN, *et al.*, 1998a; MCLEAN, *et al.*, 1998b), nebulizadores pneumáticos com tecnologia Flow Focusing<sup>®</sup> (FF) (ALMAGRO, *et al.*, 2004; ALMAGRO, *et al.*, 2006a ; ALMAGRO, *et al.*, 2006b; KOVACHEV, *et al.*, 2009) e Flow Blurring<sup>®</sup> (FB) (AGUIRRE, *et al.*, 2010).

Uma alternativa à introdução de amostra líquida é a introdução de amostras no estado gasoso (vapor frio ou geração de hidretos). Desta forma se consegue reduzir os efeitos de matriz, aumentar a sensibilidade e diminuir os limites de detecção. Porém somente elementos que formam compostos voláteis podem ser assim determinados (As, Bi, Se, Hg, Sb, Sn, Te) e requerem sistemas adequados para promover as reações químicas que geram as espécies voláteis. Esta técnica também sofre a interferência de metais de transição, principalmente  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  (DEDINA e TSALEV, 1995).

A proposta deste estudo foi utilizar a nebulização pneumática juntamente com a introdução de espécies gasosas. Para isso foi utilizado um nebulizador múltiplo baseado na tecnologia Flow Blurring<sup>®</sup> (FBMN) para formar hidretos voláteis de As, Se, Sb e Sn.

## **2. 2 REVISÃO BIBLIGRÁFICA**

### **2.2.1 SISTEMAS DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS EM ICP OES**

O sistema de introdução de amostras tem como principal função transferir de maneira representativa uma porção da amostra até o atomizador (plasma) (BROWNER e BOORN, 1984a).

As amostras podem ser introduzidas nas formas sólida (ablação por laser), gasosa (vapor frio ou geração de hidretos) ou líquida (aerossol) (GUINÉ-ROSIAS, 1998), sendo a mais comum a introdução de amostras na forma de um aerossol.

### **2.2.2 INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS NA FORMA LÍQUIDA**

A maneira mais comum de introdução de amostra é na forma de um aerossol, que é produzido pela passagem da amostra líquida através de um nebulizador (BROWNER e BOORN, 1984a, 1984b; GAINES, 2005).

Existem vários tipos de nebulizadores que podem ser utilizados, como os eletrostáticos, hidráulicos, pneumáticos (Figura 2.3), rotatórios, térmicos e ultrassônicos. A diferença entre eles está na natureza e no tipo de energia que se utiliza para vencer as forças de coesão do líquido (tais como a tensão superficial e a viscosidade) para formar o aerossol (LEFEBVRE, 1989).

Os nebulizadores pneumáticos são os mais utilizados para a introdução de amostras líquidas devido provavelmente a seu fácil manejo, robustez e custo relativamente baixo (HILL, 2007).

O aerossol é gerado pela interação entre a corrente líquida da amostra e uma corrente de gás a alta velocidade. Após formado, o aerossol passa pela câmara de nebulização, que vai selecionar as menores gotículas, e em seguida vai para o plasma. Embora esse sistema de introdução de amostras seja o mais utilizado, apresenta uma baixa eficiência de transporte, pois somente entre 1 a 2% da amostra chega ao plasma (HILL, 2007).

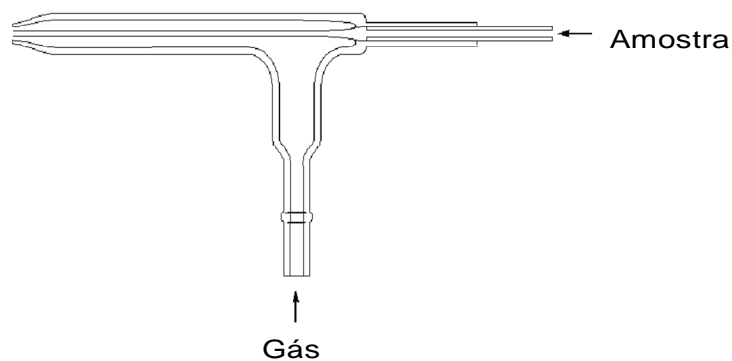


FIGURA 2.3: Exemplo de nebulizador pneumático concêntrico.

Devido à baixa eficiência de transporte de amostra para este tipo de introdução de amostras, novos nebulizadores têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar a eficiência de transporte em sistemas ICPs, tais como os nebulizadores com tecnologia Flow Focusing<sup>®</sup> (FF) e Flow Blurring<sup>®</sup> (FB).

Com os nebulizadores com tecnologia Flow Focusing<sup>®</sup> a amostra é bombeada através do capilar do líquido até alcançar a ponta do nebulizador e ali se alarga até o orifício de saída devido às interações com o fluxo de gás de nebulização. Devido a alguns parâmetros físicos e configurações geométricas, o líquido é focalizado até o orifício de saída, sem tocar nas paredes do mesmo. Fora do orifício, há a formação de um aerossol muito fino e monodisperso comparado com alguns nebulizadores pneumáticos. O risco de obstrução pela nebulização de soluções com alto teores de sólidos dissolvidos é menor em comparação com nebulizadores pneumáticos convencionais. (ALMAGRO, *et al.*, 2004, ALMAGRO *et al.*, 2006a).

Na Figura 2.4 pode-se observar um esquema da ponta do nebulizador e os parâmetros que afetam as características do aerossol gerado.

A relação entre os parâmetros D e H são importantes porque determina a transição do princípio de nebulização FF para o FB. Quando a relação H/D diminui até um valor igual a 0,25 o fluxo de gás sofre uma bifurcação no capilar do líquido situado na ponta do nebulizador. Isto faz com que uma parte do gás ascenda ao capilar do líquido, onde os fluxos de líquido e de gás interagem de maneira turbulenta, produzindo dessa forma o que se denomina mecanismo de nebulização Flow Blurring<sup>®</sup> (Figura 2.5).



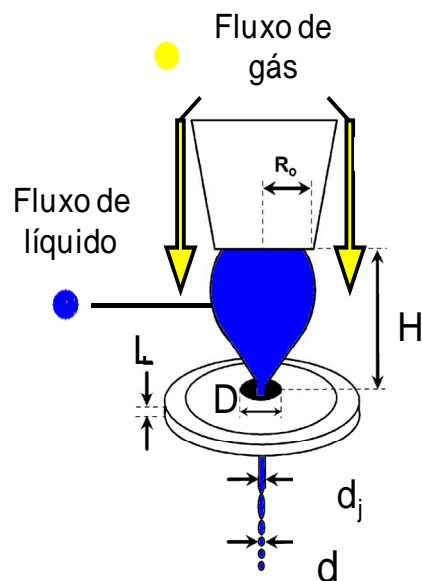


FIGURA 2.4: Esquema de um nebulizador Flow Focusing® e parâmetros físicos. D: diâmetro do orifício de saída do aerossol; L: espessura da lâmina que contém o orifício de saída; H: distância entre o capilar do líquido e o orifício de saída do aerossol;  $R_0$ : raio do capilar de abastecimento do líquido;  $d_j$ : diâmetro do aerossol no orifício de saída; d: diâmetro das gotículas.

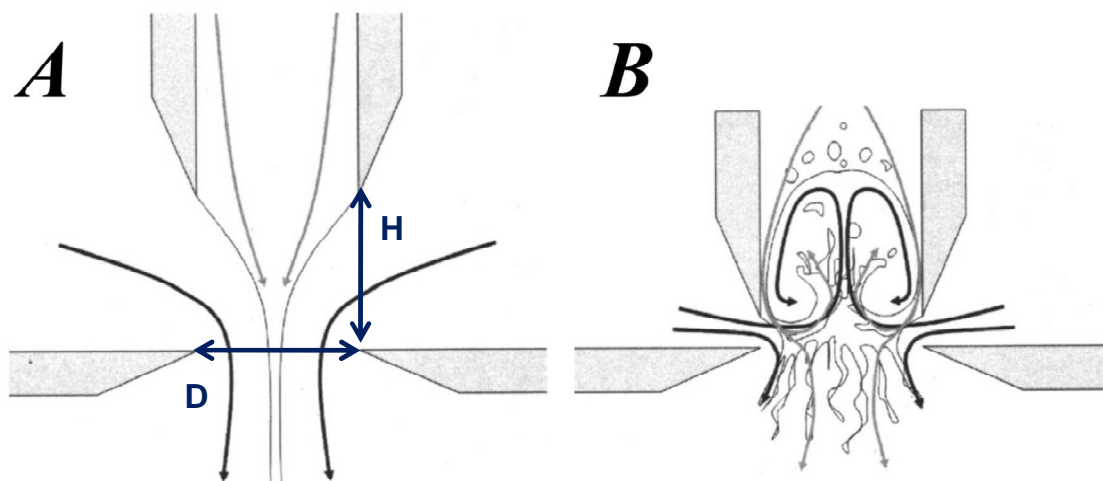


FIGURA 2.5: A: Configuração Flow Focusing® ( $H/D=1$ ); B: Configuração Flow Blurring® ( $H/D=0,2$ ) (GAÑAN-CALVO, 2005).

O mecanismo de nebulização Flow Blurring® é mais eficiente que a nebulização pneumática convencional ou até mesmo o FF® (GAÑAN-CALVO, 2005), porque o aerossol começa a se formar no interior do capilar do líquido.

KOVACHEV *et al.* (2009) desenvolveram um sistema de nebulização múltiplo baseado na tecnologia Flow Focusing<sup>®</sup> (FFMN – do inglês: Flow Focusing Multiple Nebulizer), no qual há quatro unidades de nebulização independentes e uma entrada de gás comum.

Já AGUIRRE *et al.* (2010) desenvolveram um sistema compacto de nebulização baseado na tecnologia Flow Blurring<sup>®</sup>. O sistema é chamado de “Flow Blurring Multiple Nebulization System” (FBMNS) e é formado por três orifícios de nebulização independentes e uma entrada comum de gás. Diferentemente do sistema utilizado por KOVACHEV *et al.* (2009), cada orifício de nebulização no sistema FBMNS é uma unidade independente, o que facilita a substituição de cada parte separadamente no caso de danos ou entupimentos. Outra vantagem é que o sistema FBMNS é totalmente compatível com as dimensões das câmaras de nebulização disponíveis comercialmente, ao contrário do FFMN. Uma característica interessante de ambas as estratégias (KOVACHEV *et al.*, 2009 e AGUIRRE *et al.*, 2010) é a possibilidade do preparo de amostra diretamente na câmara de nebulização usando adições de analito em linha e/ou padrões internos mediante a mistura de aerossóis gerados em diferentes orifícios do nebulizador na câmara de nebulização.

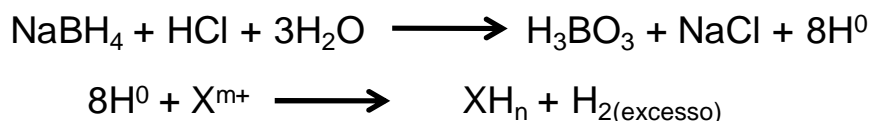
### 2.2.3 INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS NA FORMA GASOSA

Como alternativa aos sistemas de introdução de amostras líquidas, que apresentam baixa eficiência de transporte, há a possibilidade de se introduzir a amostra na forma gasosa, por geração de vapor (TAKASE, *et al.*, 2002).

A geração de vapor químico é um método no qual o analito presente em uma amostra líquida é misturado com reagentes que o transformam em uma espécie gasosa. No caso de ICP OES, em seguida à formação das espécies gasosas, elas são levadas ao plasma por um fluxo de argônio (HILL, 2007). As espécies gasosas podem ser produzidas por geração de vapor frio (CV) ou geração de hidretos (HG).

No caso da geração química de vapor frio, o Hg é reduzido a sua forma elementar por SnCl<sub>2</sub> e o vapor produzido é detectado. Na geração de hidretos, metalóides como As, Sn e Se, entre outros, formam hidretos voláteis a partir da

reação com agentes redutores, sendo o mais usado  $\text{NaBH}_4$  (DEDINA e TSALEV, 1995; HILL, 2007), como mostra a equação a seguir (TAKASE, *et al.*, 2002).



Onde m pode ou não ser igual a n e X é o analito de interesse.

Essa técnica é bem estabelecida para a determinação de As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn e Te (DEDINA e TSALEV, 1995). Porém, a determinação de elementos como Ag, Au, Cd, Co, Cu, Ni, Zn, Pd e Pt também têm sido descritas (HILL, 2007).

A geração de vapor oferece algumas vantagens em relação à nebulização convencional. Como o analito está na forma gasosa, ele pode ser transportado ao plasma de maneira mais eficiente (cerca de 100%), e quando a geração de hidreto está associada ao ICP OES, a atomização e a excitação dos elementos que formam hidretos são mais eficientes porque evitam o consumo de energia envolvida nos processos de dissolução e vaporização. Com isso há uma melhora na sensibilidade e nos limites de detecção (TAKASE, *et al.*, 2002; TIAN, *et al.*, 1998). Outra vantagem é que o analito é separado da matriz, o que leva à redução de interferências espectrais (ROJAS, *et al.*, 2003).

Por outro lado, a técnica possui algumas limitações, tais como: somente elementos que formam espécies gasosas podem ser determinados; a suscetibilidade a interferências por metais de transição ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ), que impedem a formação do hidreto; e diferentes estados de oxidação dos analitos produzem hidretos, os quais com eficiências diferentes (por exemplo tanto  $\text{As}^{+3}$  quanto  $\text{As}^{+5}$  formam hidreto, porém a cinética de reação para o  $\text{As}^{+5}$  é mais lenta). Além disso, há a necessidade de sistemas especiais para promover a reação de formação, que gera as espécies gasosas (por exemplo sistemas de análise em fluxo – FIA) (TAKESA *et al.*, 2002; HILL, 2007; KUMAR e RIYAZUDDIN, 2010).

THOMPSON *et al.* (1978) foram os primeiros a usar geração de hidretos para a introdução de amostras em ICP para a determinação simultânea de As, Sb, Bi, Se e Te. Esse sistema apresentou limites de detecção 500 vezes superior ao sistema convencional de nebulização.

PEÑA-VASQUEZ *et al.* (2007) aperfeiçoaram um sistema de geração de hidretos com ICP OES para a determinação de Ag, Au, Cd, Cu, Ni e Zn. Solução de borohidreto foi usada como reagente redutor (2,24% m v<sup>-1</sup>) e concentrações constantes de 8-hidroxiquinolina (38 mg L<sup>-1</sup>) e cobalto (1 mg L<sup>-1</sup>) foram adicionados para aumentar a eficiência da reação. Os limites de detecção obtidos foram abaixo de 10 µg L<sup>-1</sup> para todos os elementos, exceto Ag (50 µg L<sup>-1</sup>).

A presença de K<sub>3</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>) juntamente com NaBH<sub>4</sub> como agente redutor foi avaliado na determinação de Bi, Pb e Sn por geração de hidretos. A adição *on line* de K<sub>3</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>) na solução da amostra foi essencial para a estabilidade das espécies BiH<sub>3</sub> e SnH<sub>4</sub>, ao contrário da adição *off line*, que causou instabilidade e levou a perdas desses hidretos. Já a espécie PbH<sub>4</sub> não sofreu influência pela adição *on line* nem *off line* de K<sub>3</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>). Os limites de detecção obtidos foram 0,20; 0,13 e 0,10 µg L<sup>-1</sup> para Bi, Pb e Sn, respectivamente.

Outra forma de gerar hidretos para determinação por ICP que tem sido descrita na literatura é através do uso de sistemas de nebulização modificados, onde a formação do hidreto ocorre durante a formação do aerossol.

DING e STURGEON (1997) avaliaram um nebulizador concêntrico tipo Meinhard, ao qual inseriram um tubo capilar no canal de introdução de amostra. A amostra e o NaBH<sub>4</sub> são misturados no final do orifício do nebulizador e a nebulização e conseqüente mistura dos aerossóis ocorrem em uma câmara de nebulização tubular.

ROJAS *et al.* (2003) avaliaram um nebulizador para geração de hidretos direto (DHGN – direct hydride generation nebulizer) para a introdução de amostras em ICP OES radial para a determinação de As, Sb e Se. Os resultados mostram que este sistema apresenta melhores limites de detecção e precisão para a determinação de As, Sb e Se que o nebulizador pneumático de fluxo cruzado e o nebulizador ultra-sônico. Neste trabalho também foram avaliados os efeitos de matriz causado por metais de transição, sendo o sinal do Se muito afetado pela presença de Cu, o que foi corrigido com o uso de tiouréia como agente mascarante.

ZOLTAN *et al.* (2005) estudaram um nebulizador de fluxo cruzado modificado acoplado a uma câmara de nebulização tipo Scott de duplo passo. Neste caso, dois novos canais foram introduzidos perpendicularmente ao canal de introdução de amostra, sendo esses dois novos canais usados para a introdução de soluções de HCl e NaBH<sub>4</sub>.

Um sistema de introdução de amostra duplo para ICP OES foi avaliada por GÓMEZ *et al.* (2006). Este sistema consiste em dois nebulizadores pneumáticos conectados a uma câmara de nebulização convencional. Essa configuração permite a formação de espécies voláteis (As, Hg, Sb e Se) e também a determinação de elementos que não formam hidretos (Ba, Cu, Mg, Mn e Zn). Os resultados mostraram que o sistema de introdução duplo apresenta melhores limites de detecção e precisão para a determinação de As, Hg, Sb e Se do que sistemas de nebulização convencionais. Já para os elementos que não formam hidretos o sistema convencional apresentou melhores resultados.

MALDONADO *et al.* (2006) avaliaram outro sistema de introdução duplo que consiste em uma câmara de nebulização ciclônica modificada que permite que dois nebulizadores operem ao mesmo tempo. Os autores avaliaram a determinação de As, Se e Sb, além de elementos que não formam hidretos como Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn e a aplicação para calibração em linha. As figuras de mérito obtidas com este sistema foram similares aos obtidos com o sistema convencional, porém interferências não espectrais puderam ser corrigidas pelo uso de calibração em linha. A aplicabilidade analítica do sistema foi realizada pela análise de dois materiais de referência certificados: NIST 1577b e NIST 1566a.

## 2.3 OBJETIVOS

O objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar um nebulizador múltiplo baseado na tecnologia Flow Blurring<sup>®</sup> (FBMN) para a determinação de As, Sb, Se e Sn por geração de hidretos. A proposta é utilizar um sistema integrado no qual a formação das espécies voláteis se realiza na câmara de nebulização, sem a necessidade de um sistema especial, como sistemas em fluxo. Desta forma, as espécies voláteis se formarão pela interação dos aerossóis da amostra, do ácido e do agente redutor.

## 2.4 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (modelo Optima 4300DV, Perkin Elmer, Norwalk, CT, EUA) foi utilizado para avaliar o FBMN. O Optima 4300DV é um instrumento onde se pode trabalhar tanto com a visão axial quanto com a radial. O sistema de introdução de amostras se situa fora do instrumento, proporcionando fácil acesso e com isso evita-se o aquecimento pelo gerador de rádio-frequência e o plasma, permanecendo à temperatura ambiente. Utilizou-se uma câmara de nebulização ciclônica de duplo passo, sendo que a tocha de quartzo que foi utilizada é desmontável e possui um injetor de cerâmica de 1,2 mm de diâmetro e 14 cm de comprimento. O gás argônio foi fornecido por um cilindro externo e o fluxo foi controlado com um regulador de pressão (Bosch GmbH, Stuttgart, Alemanha) ligado a um barômetro (modelo Digitron 2003P, Sifan Instruments Limited, Torquay, England). O fluxo de líquidos foi fornecido e controlado por uma bomba peristáltica de quatro canais (modelo Mini Plus 3 Gilson Inc, Villiers Le Belle, França). O desempenho do FBMN para a geração de hidretos por ICP OES foi comparado com um sistema comercial de fluxo contínuo para a geração de hidretos que utiliza uma vazão total de líquido (agente redutor –  $\text{NaBH}_4$  + amostra) de  $2,2 \text{ ml min}^{-1}$  (PerkinElmer) (Figuras 2.6 e 2.7). As condições operacionais do equipamento se encontram na Tabela 2.1 e os comprimentos de onda estudados na Tabela 2.2.

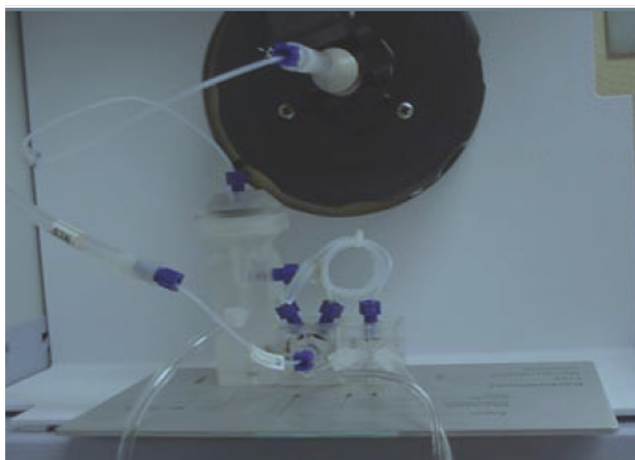


FIGURA 2.6: Sistema comercial de fluxo contínuo para a geração de hidretos (PerkinElmer).

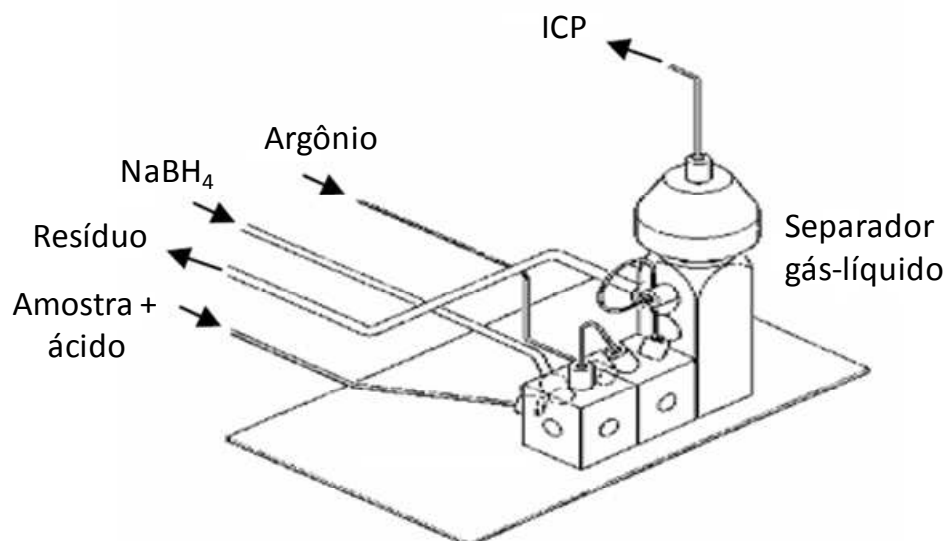


FIGURA 2.7: Diagrama do Sistema comercial de fluxo contínuo para a geração de hidretos (Perkin Elmer) (BOSNAK e DAVIDOWSKI, 2004).

TABELA 2.1: Descrição e condições operacionais do ICP OES.

Parâmetros	Condições
Modo de observação	Axial
Altura de observação	14 mm
Potência da rádio-frequência	1350 W
Câmara de nebulização	Ciclônica de duplo passo
Vazão do gás de geração do plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	0,2 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás de nebulização	0,6 L min <sup>-1</sup>
Replicatas	5
Tempo de leitura	1 s

TABELA 2.2: Comprimento de onda dos elementos As, Sb, Se e Sn.

Elemento	Comprimento de onda (nm)
As (I)	188,979
Sb (I)	217,582
Se (I)	196,026
Sn (I)	283,998

(I) linhas atômicas



## 2.4.2 DESCRIÇÃO DO NEBULIZADOR (FBMN)

O nebulizador múltiplo Flow Blurring<sup>®</sup> (FBMN), consiste de três unidades de nebulização e uma unidade para a introdução de gás unidos por um corpo de PTFE (Figuras 2.8 e 2.9). Os princípios deste novo nebulizador foram previamente descritos no item Instrumentação. O FBMN foi operado juntamente com uma câmara de nebulização de duplo passo ciclônica (Figura 2.10).

## 2.4.3 REAGENTES

Para avaliar a geração de hidretos por FBMN, foi utilizada solução multielementar de 5 mg L<sup>-1</sup> dos elementos As<sup>+3</sup>, Sb<sup>+3</sup>, Se<sup>+4</sup> e Sn<sup>+4</sup> preparadas a partir de soluções-estoque monoelementares contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> (High-Purity Mono Elementar Standard Solutions, Charlesron, Reino Unido) de cada elemento.

Todas as soluções foram preparadas empregando reagentes de alta pureza analítica, água ultrapura (resistividade de 18,2 MΩcm), obtida de um sistema de purificação de água Milli-Q<sup>®</sup> plus (Millipore, Bedford, MA, EUA) e armazenadas em frascos de polietileno.

Ácidos ultra-puros (Merck, Darmstadt, Alemanha) (HNO<sub>3</sub> e HCl) foram utilizados para preparar todos os reagentes, padrões e amostras. As soluções de NaBH<sub>4</sub> (Scharlau, Barcelona, Espanha) em 0,1% (m v<sup>-1</sup>) KOH (Scharlau, Barcelona, Espanha) foram preparadas diariamente. Para os estudos de interferência utilizou-se soluções de Cd<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> e Ni<sup>+2</sup>, que foram preparadas a partir de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Panreac, Barcelona, Espanha), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Probus, Barcelona, Espanha), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O (Probus, Barcelona, Espanha), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Scharlau Barcelona, Espanha), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (Probus, Barcelona, Espanha) e tiouréia (Scharlau, Barcelona, Espanha) como agente mascarante.

Os materiais de referência certificados usados foram ERM CA011a “Hard Drinking Water (UK) metals” (LGC Deselaeres S.L., Middlesex, Inglaterra) e BCR 280 R “Lake Sediment” (Community Bureau of Reference, Geel, Bélgica).

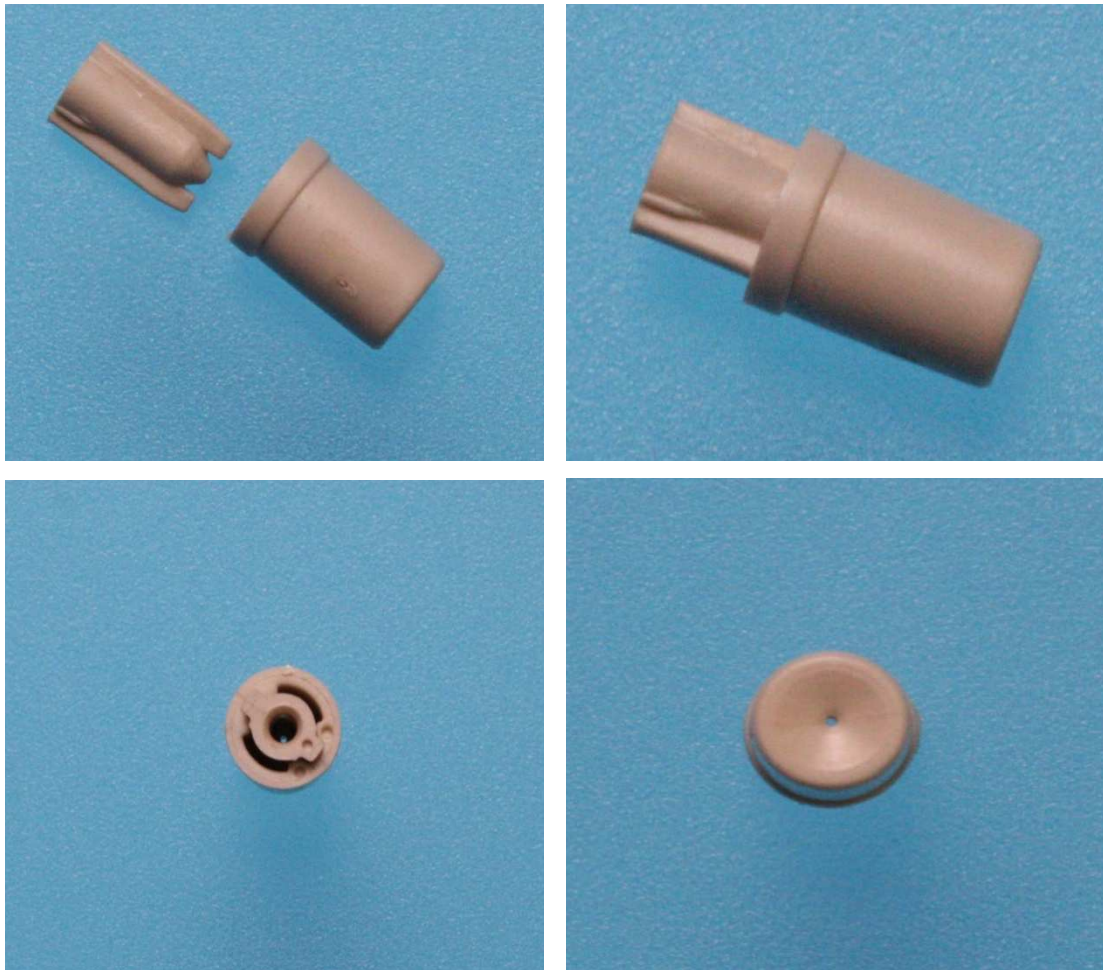


FIGURA 2.8: Montagem das unidades de nebulização.

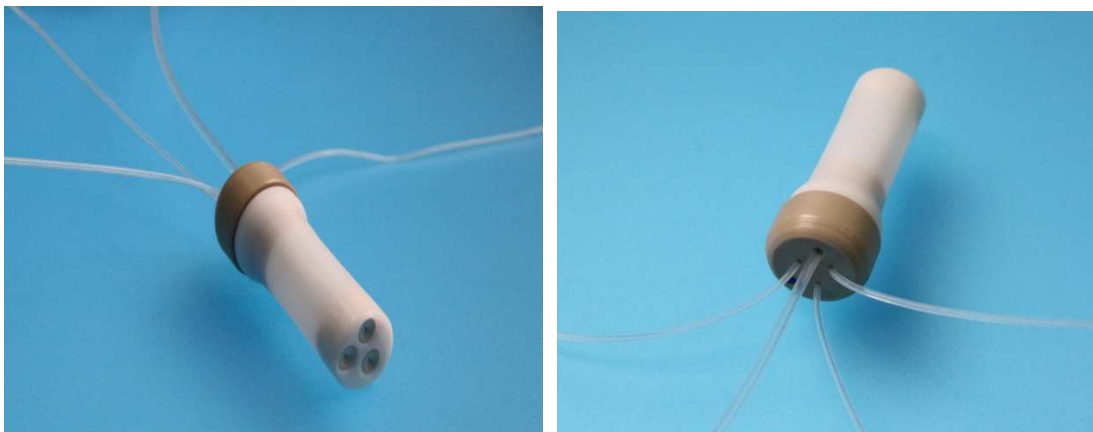


FIGURA 2.9: Corpo de Teflon

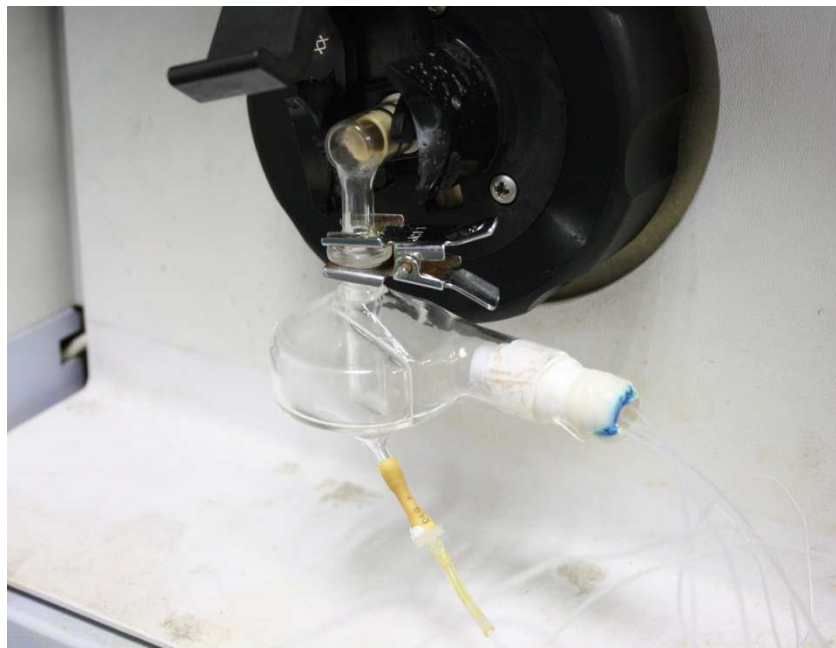


FIGURA 2.10: Sistema de nebulização Flow Blurring®.

#### **2.4.4 PREPARO DE AMOSTRAS – DIGESTÃO DO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO (BCR 280 R)**

A digestão da amostra de sedimento foi realizada em forno de micro-ondas com cavidade (Start D, Milestone, Sorisole, Itália). Para uma massa de aproximadamente 500 mg de amostra (BCR 280 R – Lake Sediment) pesada diretamente nos frascos reacionais, adicionou-se 7 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % m v<sup>-1</sup>. O procedimento de digestão consistiu em um aumento da temperatura dos frascos de 25 °C até 210 °C linearmente durante 10 minutos e depois uma etapa de 20 minutos a 210 °C, sendo a potência empregada de 800 W. Após resfriamento, os digeridos foram diluídos para 25 mL com água deionizada, e em seguida filtrados utilizando filtros de 45 µm.

#### **2.4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

Inicialmente na otimização de uma metodologia é necessário encontrar os parâmetros que afetam a resposta desejada. Neste trabalho um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> (8 experimentos) foi conduzido a fim de se obter a maior intensidade de

emissão de cada analito, sendo os parâmetros avaliados a concentração de  $\text{NaBH}_4$ , concentração de HCl e o fluxo de líquido (amostra + agente redutor + ácido).

Após estabelecer os fatores significativos utilizando o planejamento fatorial completo, realizou-se um planejamento  $2^2$  + estrela + ponto central (triplicata) (11 experimentos) para otimizar esses fatores mais importantes.

Os dados experimentais foram processados empregando-se o programa NEMRODW 2007\_03 (Marseille, França) e planilhas do Microsoft Excel (TEÓFILO et al., 2005).

Para estes estudos utilizou-se uma solução multielementar de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  dos elementos As, Sb, Se e Sn.

## 2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.5.1 ESTUDO DOS FATORES SIGNIFICATIVOS

Os fatores avaliados nesse estudo foram a concentração de  $\text{NaBH}_4$ , concentração de  $\text{HCl}$  e o fluxo de líquido (amostra + agente redutor + ácido). Alguns desses parâmetros (concentração do agente redutor e do ácido) são muito importantes na geração de hidretos, pois afetam diretamente a sensibilidade de alguns elementos (POHL, 2004). Cada parâmetro foi estudado em 2 níveis (baixo e alto) e estão listados na Tabela 2.3.

TABELA 2.3: Parâmetros, níveis e matriz de experimentação usados no planejamento experimental  $2^3$ .

Exp.	Fluxo Líquido ( $\text{mL min}^{-1}$ ) (b1)	[ $\text{NaBH}_4$ ] % ( $\text{m v}^{-1}$ ) (b2)	[ $\text{HCl}$ ] $\text{mol L}^{-1}$ (b3)	Fluxo Líquido ( $\text{mL min}^{-1}$ ) (b1)	[ $\text{NaBH}_4$ ] % ( $\text{m v}^{-1}$ ) (b2)	[ $\text{HCl}$ ] $\text{mol L}^{-1}$ (b3)
1	-1	-1	-1	0,3	1,00	3,0
2	+1	-1	-1	0,6	1,00	3,0
3	-1	+1	-1	0,3	2,00	3,0
4	+1	+1	-1	0,6	2,00	3,0
5	-1	-1	+1	0,3	1,00	6,0
6	+1	-1	+1	0,6	1,00	6,0
7	-1	+1	+1	0,3	2,00	6,0
8	+1	+1	+1	0,6	2,00	6,0

A Figura 2.11 mostra o gráfico de efeitos (Gráfico de Pareto), onde é possível identificar os parâmetros mais significativos (com 95% de confiança) na determinação de As, Sb, Se, Sn por geração de hidretos utilizando o FBMNS.

Como pode ser observado a maioria dos efeitos são positivos, exceto a concentração de  $\text{HCl}$  na determinação de Sn e algumas interações entre os efeitos (fluxo de líquido/concentração de  $\text{HCl}$  e fluxo de líquido/concentração de  $\text{NaBH}_4$ ) também na determinação de Sn.

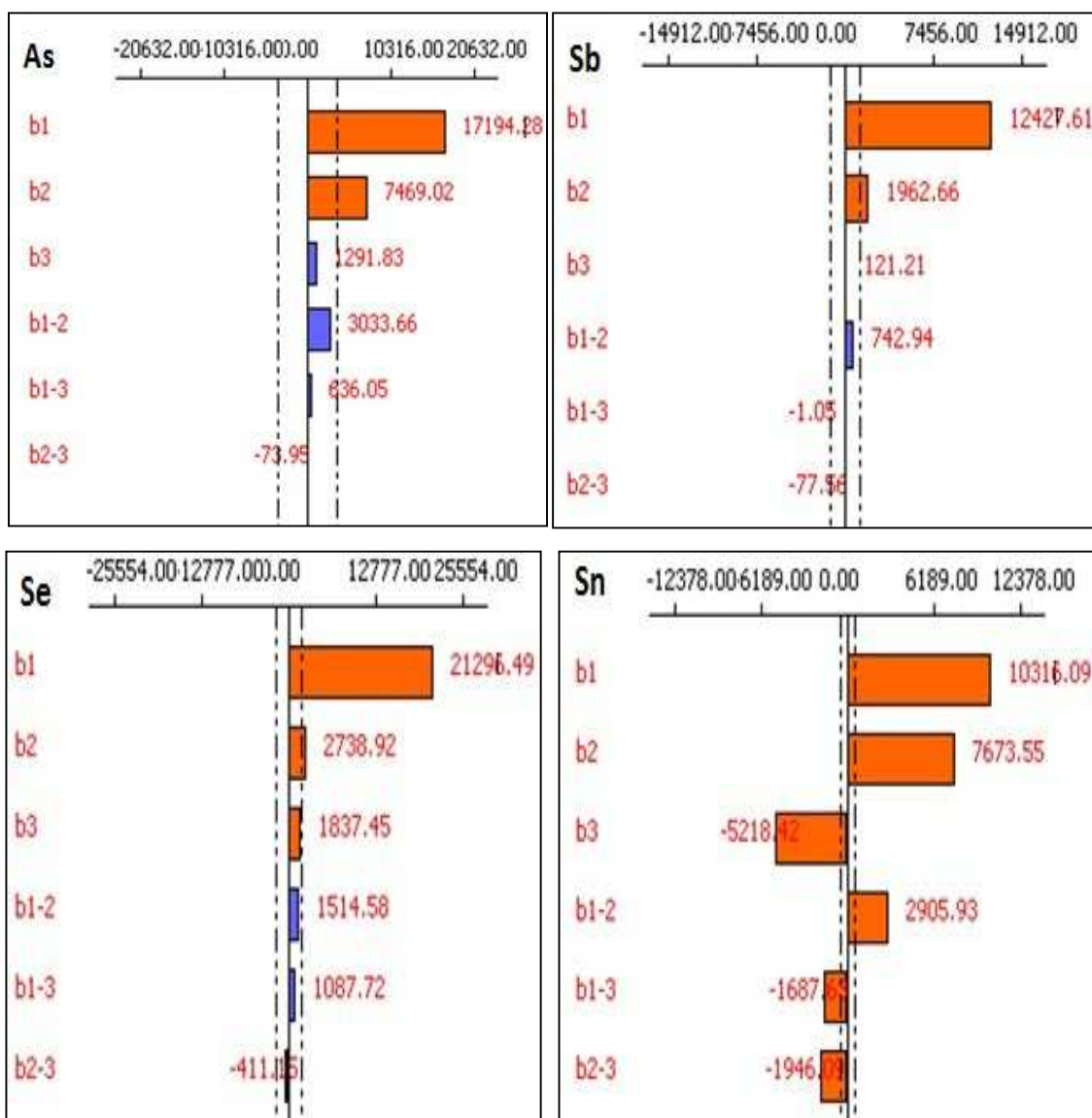


FIGURA 2.11: Principais efeitos do planejamento experimental completo  $2^3$  para As, Sb, Se e Sn. (b1) fluxo de líquido, (b2) Concentração de  $\text{NaBH}_4$ , (b3) concentração de HCl, (b1-b2) interação entre fluxo de líquido e concentração de  $\text{NaBH}_4$ , (b1-b3) fluxo de líquido e concentração de HCl, (b2-b3) concentração de  $\text{NaBH}_4$  e concentração de HCl.

O fluxo de líquido e a concentração de  $\text{NaBH}_4$  possuem efeito positivo na determinação de todos os analitos, ou seja, quando maiores concentrações de  $\text{NaBH}_4$  e maior volume de reagente são introduzidos pelo FBMN na câmara de nebulização, mais hidretos são gerados.

A concentração de ácido foi importante somente para Sn, que sofre um efeito muito significativo quando se usa a menor concentração. Assim, a concentração de HCl foi estabelecida em 3 mol L<sup>-1</sup>. Já os outros parâmetros que afetam o sinal de todos os analitos, fluxo de líquido e concentração de NaBH<sub>4</sub>, necessitam ser otimizados para se encontrar a melhor condição de compromisso.

## 2.5.2 OTIMIZAÇÃO DOS FATORES SIGNIFICATIVOS

Para otimização do FBMNS para gerar hidretos, um planejamento 2<sup>3</sup> + estrela + ponto central com 11 experimentos (Tabela 2.4) foi desenvolvido para a otimização dos parâmetros mais significativos: fluxo de líquido e concentração de NaBH<sub>4</sub>.

Análise de variância (ANOVA) foi usada para verificar os parâmetros estudados e sua significância (no nível de 95% de confiança) para cada um dos elementos. Como resultado observou-se que os dois parâmetros estudados foram importantes, porém o fluxo de líquido é mais importante que a concentração de NaBH<sub>4</sub> para todos os analitos estudados, exceto para o Se, onde somente o fluxo de líquido se mostrou importante, sendo que as interações entre os fatores também não são importantes.

Na Tabela 2.5 podemos encontrar um resumo da ANOVA somente com os coeficientes que realmente são significativos (no nível de 95 % de confiança) para a construção do modelo e também os coeficientes de correlação, e na Figura 2.12 as superfícies de resposta obtidas.

Pode-se observar nos gráficos de superfície de resposta que todos os analitos se comportam de maneira semelhante, o que indica que uma mesma condição de trabalho poderá ser usada (condição de compromisso).

TABELA 2.4: Parâmetros, níveis e matriz de experimentação usados no planejamento experimental composto central ( $2^2$  + estrela + ponto central).

Exp.	Fluxo Líquido		[NaBH <sub>4</sub> ]	
	(mL min <sup>-1</sup> )	% (m v <sup>-1</sup> )	(mL min <sup>-1</sup> )	% (m v <sup>-1</sup> )
	(b1)	(b2)	(b1)	(b2)
1	-1	-1	0,30	1,00
2	+1	-1	0,60	1,00
3	-1	+1	0,30	2,00
4	+1	+1	0,60	2,00
5	-1,41	0	0,24	1,50
6	+1,41	0	0,66	1,50
7	0	-1,41	0,45	0,79
8	0	+1,41	0,45	2,21
9	0	0	0,45	1,50
10	0	0	0,45	1,50
11	0	0	0,45	1,50

TABELA 2.5: Coeficientes significativos para a construção do modelo e coeficientes de correlação.

Coeficientes	As	Sb	Se	Sn
b0	28689,7	24611,3	21620,7	17858,3
b1	10786,1	9157,9	9879,5	5440,3
b2	3593,9	1272,8	NS	4121,2
b1-1	NS	NS	NS	NS
b2-2	NS	NS	NS	NS
b1-2	NS	NS	NS	NS
r <sup>2</sup>	0,989	0,998	0,967	0,853

NS = coeficiente não significativo



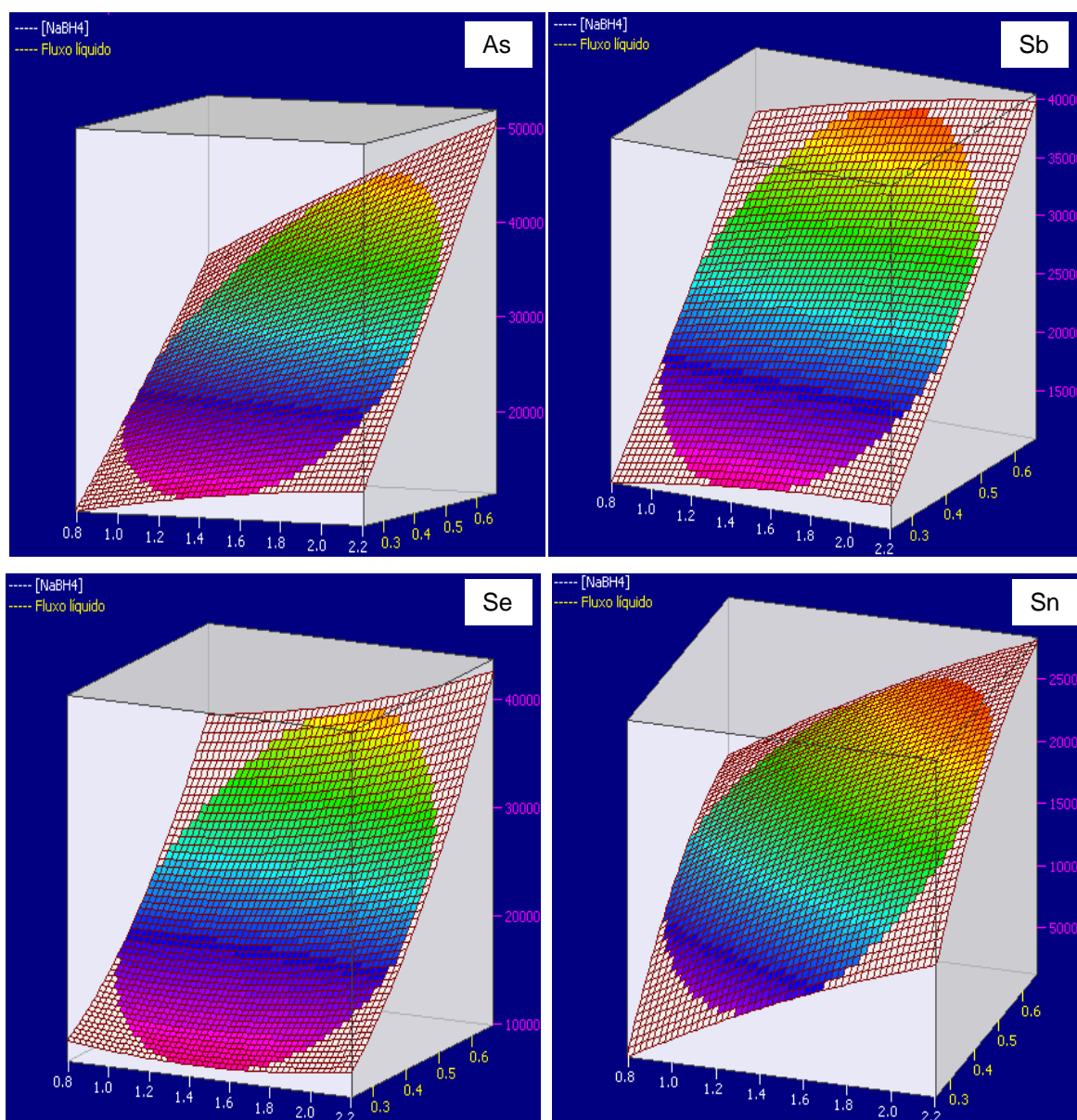


FIGURA 2.12: Superfície de resposta obtidas na otimização dos parâmetros para a geração de hidretos usando FBMN para a introdução da amostra. No sentido horário, primeiro da esquerda para a direita: As, Sb, Se e Sn.

Não há uma região específica de ótimo, pois os coeficientes quadráticos não foram significativos. Assim para obter melhores intensidades de sinal dos analitos é necessário utilizar os maiores fluxos de líquido e as maiores concentrações de NaBH<sub>4</sub> que foram avaliadas. As condições otimizadas encontradas foram: fluxo de líquido 0,66 mL min<sup>-1</sup> e 2,21% (m v<sup>-1</sup>) de NaBH<sub>4</sub> (em meio de 0,1% de KOH).

### 2.5.3 LIMITES DE DETECÇÃO (LOD's) E SENSIBILIDADE

A Tabela 2.6 mostra os limites de detecção (baseados em  $3\sigma$  do sinal do branco de 10 replicatas) obtidos com o FBMN (com e sem  $\text{NaBH}_4$ ) e com o sistema comercial de fluxo contínuo para a geração de hidretos (PerkinElmer).

TABELA 2.6: Limites de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Analito	FBMN sem $\text{NaBH}_4$	FBMN com $\text{NaBH}_4$	Sistema Perkin Elmer
As	48	1,3	1,3
Sb	52	1,8	1,3
Se	76	1,7	3,2
Sn	52	7,3	138

Os limites de detecção obtidos com FBMN foram similares (no caso de As e Sb) ou melhores (Se e Sn) que os obtidos com o sistema contínuo de geração de hidretos.

No caso do Sn, a eficiência da geração do hidreto é criticamente dependente da concentração do ácido, sendo obtidos máximos de intensidade de sinal com o uso de concentrações entre 0,005 e 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de ácido (DEDINA e TSALEV, 1995). Assim um dos fatores que podem ter levado à obtenção de elevados limites de detecção para Sn é a não formação do hidreto devido à concentração de ácido.

Existem vários sistemas de introdução de amostras líquidas que foram modificados para a geração de hidretos descritos na literatura. Comparando-se os limites de detecção obtidos com alguns desses sistemas (Tabela 2.7) com os obtidos neste trabalho, pode ser observada a vantagem do FBMN para a determinação de As, Sb e Se.

TABELA 2.7: Comparação entre limites de detecção considerando os diferentes sistemas de introdução de amostra para a formação de hidretos descritos na literatura.

Elemento ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Huang <i>et al.</i> , 1987	MacLaughlin <i>et al.</i> , 2002	Goméz <i>et al.</i> , 2006	Maldonado <i>et al.</i> , 2006
As	7,5	9,45	3	5,3
Sb	8,3	18,58	19	2,9
Se	3,3	ND	10	10

ND: não determinado

Em relação à sensibilidade, observou-se que FBMN (Tabela 2.8) é mais sensível que o sistema convencional, pois apresenta uma sensibilidade relativa com vazão líquida normalizada (sensibilidade por mg de analito) maior que o sistema comercial principalmente para o Sn.

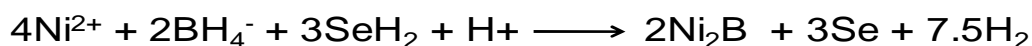
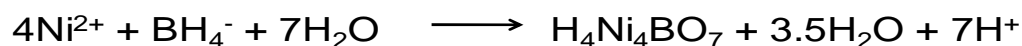
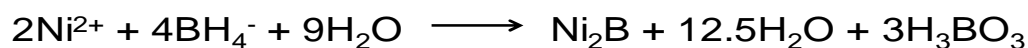
TABELA 2.8: Sensibilidade relativa com fluxo normalizado

As	Sb	Se	Sn
7	4	6	165

## 2.5.4 ESTUDOS DE INTERFERÊNCIA

A geração de hidretos não é uma técnica livre de interferência não espectral. Ácidos inorgânicos (HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), metais de transição e metais nobres podem afetar o sinal do analito (KUMAR e RYIAZUDDIN, 2002; TAKASE *et al.*, 2002).

Elementos como Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> e Cu<sup>+2</sup> podem ser facilmente reduzidos pelo NaBH<sub>4</sub>, o que pode impedir a formação do hidreto do analito ou pode reagir com o hidreto (logo após a sua formação) e formar um produto que não é transportável para a fase gasosa (TAKASE *et al.*, 2002). Um exemplo desse tipo de interferência é a decomposição de SeH<sub>2</sub> na presença de Ni<sup>+2</sup> (KUMAR e RYIAZUDDIN, 2002):



Uma maneira de corrigir o efeito interferente dos metais de transição é através da neutralização do interferente pela adição de um agente mascarante como: L-cisteína, L-histidina, 1,10-fenantrolina, EDTA, DTPA, ácido tartárico, ácido acético, tiouréia, iodeto de potássio, cianeto de potássio, 8-hidroxiquinolina (KUMAR e RYIAZUDDIN, 2002). A maioria desses agentes mascarantes são complexantes, dessa maneira formam complexos com os metais de transição impedindo que a interferência ocorra (DEDINA e TSALEV, 1995).

Neste trabalho avaliou-se os efeitos de alguns metais transição ( $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ ) na intensidade de sinal dos analitos. Os testes foram realizados utilizando soluções contendo  $5 \text{ mg L}^{-1}$  dos analitos (As, Sb, Se e Sn) e 5, 50 e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de interferentes.

A Figura 2.13 mostra as intensidades de emissão dos analitos na presença e ausência dos metais de transição obtidos com o FBMN.

Observa-se que a intensidade de emissão de Se é significativamente afetada na presença de  $\text{Cu}^{+2}$  e há uma perda de sinal de cerca de 30 a 80% quando se aumenta a concentração do interferente na solução, o que também foi observado em outros trabalhos (ROJAS *et al.*, 2003; MALDONADO *et al.*, 2006). Já no caso dos outros analitos, As, Sb e Sn, não são afetados significativamente pelo  $\text{Cu}^{+2}$ , exibindo uma redução de sinal que varia de 2 a 20%.

Na presença de  $\text{Cd}^{+2}$  os sinais de As e de Sb não são afetados, enquanto que de Se e de Sn sofrem uma pequena variação no sinal (6 - 18%), que, no entanto não chega a ser significativa.

No caso do  $\text{Co}^{+2}$ , observa-se que há uma diminuição em torno de 50% do sinal do Sn na presença de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  desse metal, o que também foi observado por ZOLTÁN *et al.* (2005). Já As, Sb e Se não apresentam interferências espectrais por esse metal.

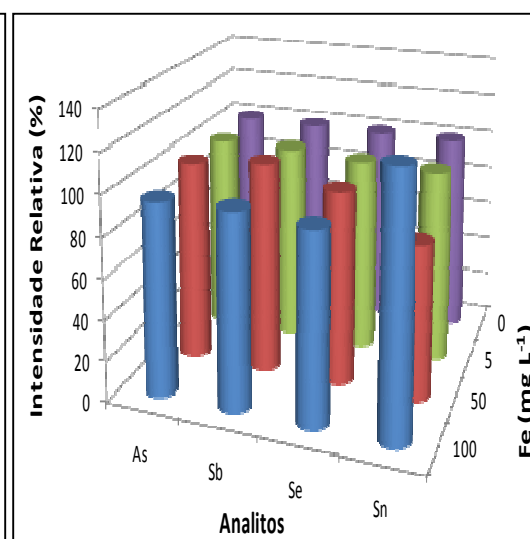
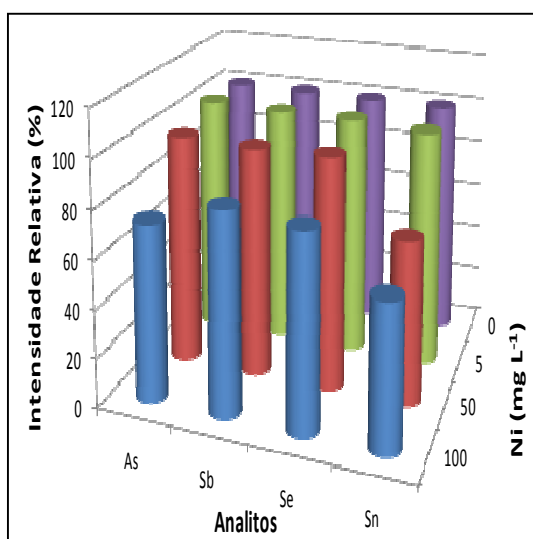
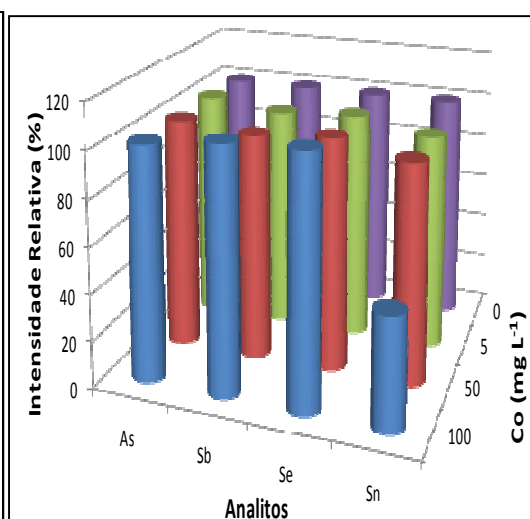
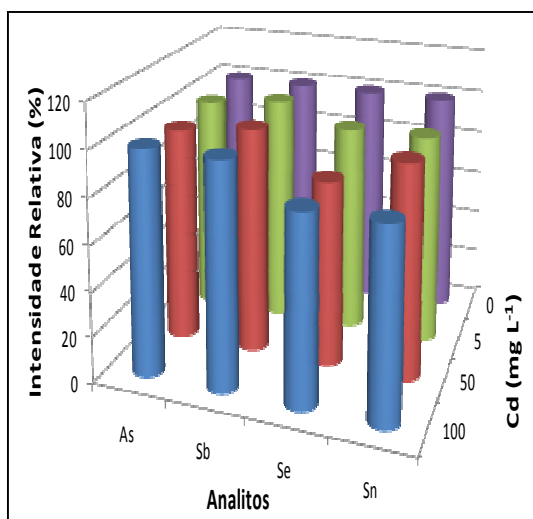
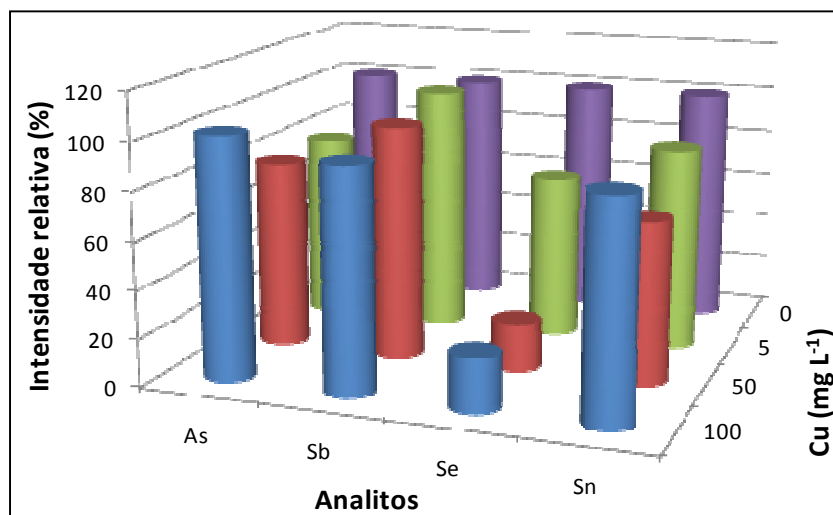


FIGURA 2.13: Efeito dos concomitantes (Cu, Cd, Co, Ni e Fe) nos sinais dos analitos (As, Sb, Se e Sn).

Os analitos Sb e Se não sofrem perdas significativas de sinal na presença de  $\text{Ni}^{+2}$  (4 – 19%). Já Sn perde cerca de 40% do sinal quando a concentração de  $\text{Ni}^{+2}$  é maior que  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . E o As perde 27% do sinal quando a concentração de interferente é de  $100 \text{ mg L}^{-1}$

Na presença de  $\text{Fe}^{+3}$ , As, Sb e Se não sofrem variação do sinal do analito. No entanto, o Sn sofre uma diminuição do sinal de cerca de 24% quando a concentração de  $\text{Fe}^{+3}$  é de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . ZOLTÁN *et al* (2005) também observaram a redução do sinal do Sn na presença de  $\text{Fe}^{+3}$  e atribuíram esse efeito à formação de diferentes espécies de Fe na presença de  $\text{NaBH}_4$ . Quando a razão redutor: metal é  $>1$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  é reduzido à  $\text{Fe}^{+2}$ , que compete com o analito pelo consumo de  $\text{NaBH}_4$ , explicando a redução do sinal do analito. Para concentrações de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{+3}$ , o sinal do Sn aumenta em torno de 25%, o que também foi observado por ZOLTÁN *et al.* (2005) e, de acordo com esses autores, não há explicação para esse efeito.

A tiouréia é um agente quelante muito usado para mascarar o efeito que os metais de transição têm na geração de hidretos de alguns elementos, sendo que esse efeito está relacionado com a prevenção da redução dos metais de transição pela tiouréia (DEDINA e TSALEV, 1995).

Os efeitos de diferentes concentrações de tiouréia (1, 3 e 5%  $\text{m v}^{-1}$ ) na intensidade de sinal de As, Sb, Se e Sn na presença de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  de interferentes são mostrados na Figura 2.14.

Observa-se que a interferência de  $\text{Cu}^{+2}$  no sinal do Se quando se usa tiouréia como agente mascarante é reduzida. O sinal de Se é recuperado em 96% quando se usa tiouréia 5% ( $\text{m v}^{-1}$ ). Esse resultado concorda com alguns trabalhos encontrados na literatura (ROJAS, *et al.*, 2003; GOMÉZ *et al.*, 2006). Os outros analitos (As, Sb e Sn) que apresentaram baixa redução do sinal na presença de  $\text{Cu}^{+2}$ , também foram recuperados (98 – 103%).

Os sinais de As e Sb não são afetados pela presença de  $\text{Cd}^{+2}$  e nem são afetados pela tiouréia. O sinal do Sn, que sofre uma pequena variação no seu sinal na presença de  $\text{Cd}^{+2}$ , é recuperado (99%) quando se usa tiouréia 5% ( $\text{m v}^{-1}$ ). Já o Se não apresenta esse comportamento, pois a presença de  $\text{Cd}^{+2}$  e tiouréia provocam a redução de mais de 10% do seu sinal analítico.

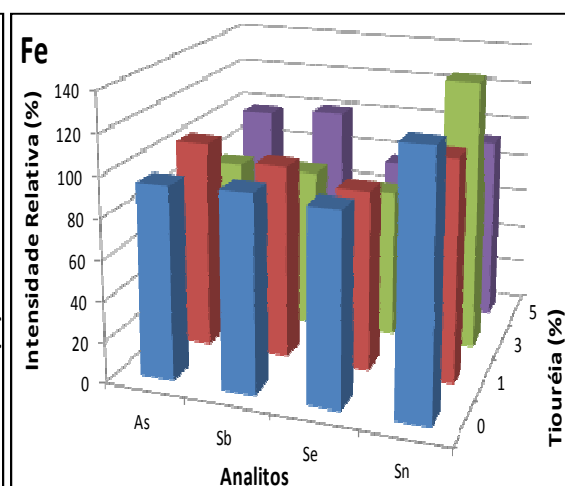
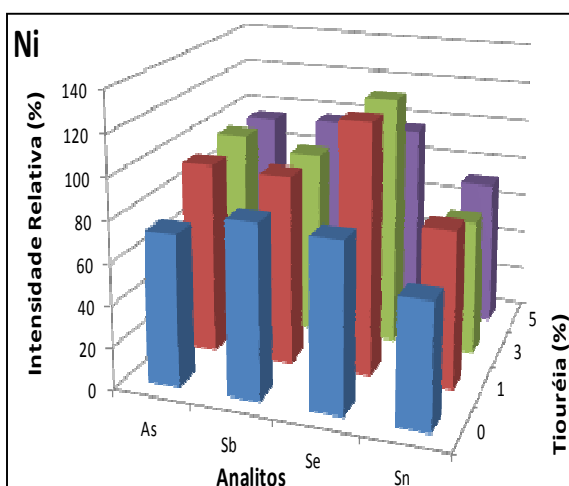
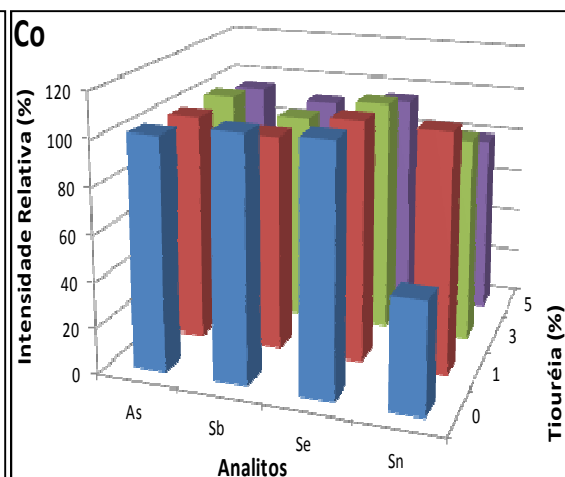
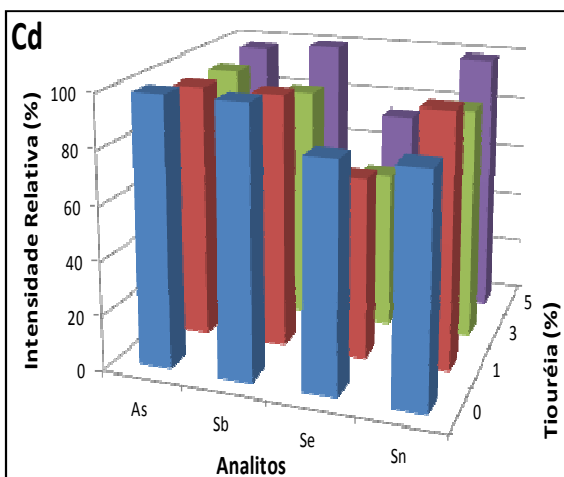
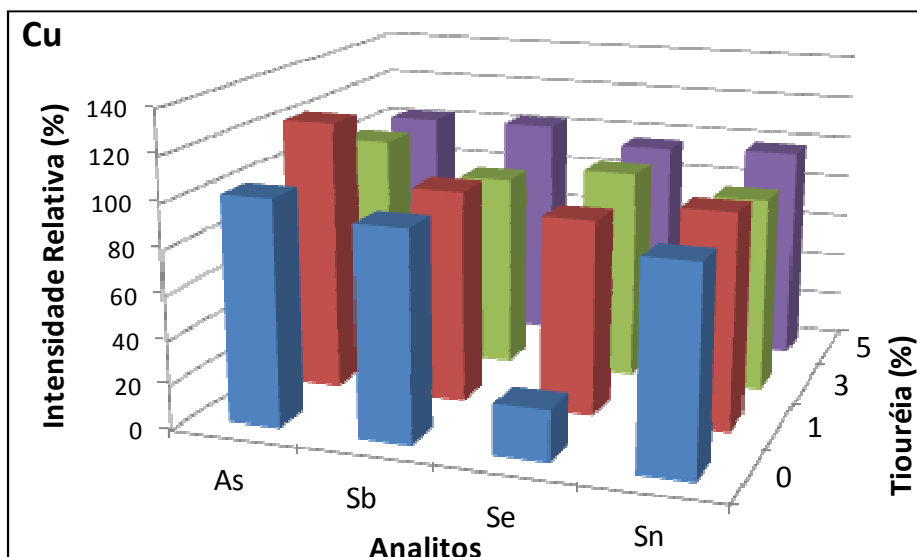


FIGURA 2.14: Efeito da tiouréia na intensidade de sinal dos analitos na presença de 100 mg L<sup>-1</sup> de interferentes (Cu, Cd, Co, Ni e Fe).

O sinal do Sn na presença de  $\text{Co}^{+2}$  é recuperado em torno de 103% quando se usa tiouréia 1% ( $\text{m v}^{-1}$ ) e 80% com tiouréia 5% ( $\text{m v}^{-1}$ ). Os analitos As, Sb e Se, que não sofrem interferência não espectral por esse metal e também não apresentam nenhum tipo de alteração na intensidade de sinal devido à tiouréia.

Na presença de  $\text{Ni}^{+2}$ , os analitos Sb e Se não sofrem perdas significativas de sinal (menos de 19%), mas essa pequena perda é corrigida com uso de tiouréia 5% ( $\text{m v}^{-1}$ ). Já entre os analitos (As e Sn) que mais são afetados pelo  $\text{Ni}^{+2}$ , somente o As recupera o sinal quando se usa tiouréia como agente mascarante (95%), enquanto que o Sn, apresenta uma recuperação de apenas 72%.

Na presença de  $\text{Fe}^{+3}$ , As e Sb não sofrem variação do sinal do analito, e quando se usa a tiouréia para corrigir os efeitos dos metais interferentes, o sinal desses analitos também não se altera. O sinal de Se não sofre interferência com o  $\text{Fe}^{+3}$ , mas tem a intensidade do sinal reduzida quando se usa o agente mascarante. No caso do Sn, que na presença de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{+3}$  sofre um aumento na intensidade de sinal, com o uso de tiouréia 1% e 5% ( $\text{m v}^{-1}$ ) o sinal sofre diminuição apresentando 109% e 93% da intensidade inicial.

### 2.5.5 ANÁLISE DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Alguns materiais de referência certificados - Lake Sediment (BCR 280R) e ERM CA011a Hard Drinking - foram analisados para verificar a exatidão do método analítico proposto. Os resultados obtidos e os valores certificados correspondentes são apresentados na Tabela 2.9. Os valores são as médias de três repetições das amostras.

Como pode ser visto na Tabela 2.9, os resultados encontrados apresentam boa concordância com os valores certificados, não apresentando diferença estatística significativa (com base no nível de confiança de 95%) pelo teste  $t$  não pareado, entre os valores médios encontrados e os valores certificados.



TABELA 2.9: Resultados encontrados nos materiais de referência certificados usando FBMN

Elementos	Hard Drinking CA011a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Lake Sediment (BCR 280R) ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	
	FBMN	Certificado	FBMN	Certificado
As	$10,2 \pm 0,5$	$10,1 \pm 0,6$	$33,6 \pm 1,7$	$33,4 \pm 2,9$
Sb	$5,0 \pm 1,2$	$5,2 \pm 0,3$	ND	NI
Se	$10,4 \pm 1,1$	$10,7 \pm 0,7$	$0,49 \pm 0,06$	$0,46 \pm 0,09$
Sn	ND	NI	$9,6 \pm 2,2$	$9,5 \pm 1,7$

ND: não determinado

NI: não informado

## 2.6 CONCLUSÕES

O FBMN pode ser usado para a determinação de alguns elementos que formam hidretos (As, Sb, Se e Sn), apresentando sensibilidade maior que um sistema comercial de geração de hidretos. O uso da otimização multivariada ajudou a encontrar os parâmetros mais importantes que contribuem para melhorar a sensibilidade dos analitos. O FBMN é mais sensível que o sistema comercial utilizado e os LODs obtidos foram similares ou melhores que o sistema comercial utilizado. O uso de tiouréia como agente mascarante é recomendado para evitar qualquer perda de sensibilidade durante a geração de hidreto.

## 2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIRRE, M. A.; KOVACHEV, N.; ALMAGRO, B.; HIDALGO, M. & CANALS, A. "Compensation for matrix effects on ICP-OES by on-line calibration methods using a new multi-nebulizer based on Flow Blurring<sup>®</sup> technology". *J. Anal. At. Spectrom.*, **25** : 1724, 2010.

ALMAGRO, B.; GAÑÁN-CALVO, A. M. & CANALS, A. "Preliminary characterization and fundamental properties of aerosols generated by a flow focusing pneumatic nebulizer". *J. Anal. At. Spectrom.*, **19** : 1340, 2004.

ALMAGRO, B.; GAÑÁN-CALVO, A. M.; HIDALGO, M. & CANALS, A. "Flow focusing pneumatic nebulizer in comparison with several micronebulizers in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **21** : 770, 2006a.

ALMAGRO, B., GAÑÁN-CALVO, A. M., HIDALGO M. & CANALS, A. "Behaviour of a flow focusing pneumatic nebulizer with high total dissolved solids solution on radially- and axially-viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **21** : 1072, 2006b.

BOSNAK, C. P & DAVIDOWSKI, L. "Continuous flow hydride generation using the Optima ICP". Perkin Elmer, 2004.

BOSS, C. B. & FREDEEN; K. J. "ICP-OES Instrumentation", IN: *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Perkin Elmer, 1997.

BROWNER, R. F. & BOORN, A. W. "Sample introduction: The Achille's heel of Atomic Spectroscopy". *Anal. Chem.*, **56** : 786A, 1984a.

BROWNER, R. F. & BOORN, A. W. "Sample introduction Techniques for Atomic Spectroscopy". *Anal. Chem.*, **56** : 875A, 1984b.

DEDINA, J. & TSALEV, D. L. *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Wiley, Chichester, Inglaterra, 1995.

DING, W. W. & STURGEON, R. E. "Minimization of Transition Metal Interferences with Hydride Generation Techniques". *Anal. Chem.* **69** : 527, 1997.

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.

DULUDE, J. "Selecting the best ICP sample introduction system". *Spectroscopy*, october, 2008.

GAINES, P. "Sample Introduction for ICP-MS and ICP-OES". *Spectroscopy*, 20(1), January, 2005.

- GAÑÁN-CALVO, A. M. "Enhanced liquid atomization: From Flow-Focusing to Flow-Blurring". *Appl. Phys. Lett*, **86** : 214101(3), 2005.
- GINÉ-ROSIAS, M. F. *Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)*. Piracicaba, CENA, 1998.
- GÓMEZ, L.R., MÁRQUEZ, G.D. & CHIRINOS, J.R. "Dual nebulizer sample introduction system for simultaneous determination of volatile elemental hydrides and other elements". *Anal. Bioanal. Chem.*, **386** : 188, 2006.
- GREENFIELD, S.; JONES, I. L. I. & BERRY, C. T. "High-pressure plasmas as spectroscopic emission sources". *Analyst*, **89** : 713, 1964.
- GROTTI, M. & FRACHE, R. "Reduction of acid effects in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using internal standards selected by principal component analysis". *J. Anal. At. Spectrom.*, **18** : 1192, 2003.
- HILL, S. J. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, Oxford, Blackwell Publishing, 2007.
- HUANG, B., ZHANG, Z., ZENG, X. "A new nebulizer-hydride generator system for simultaneous multielement inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **42** : 129, 1987.
- HUANG, M., KOJIMA, H., HIRABAYASHI, A. & KOIZUMI, H. "Sonic spray nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Anal. Sci.*, **15** : 265, 1999.
- IGLÉSIAS, M.; VACULOVIC, T.; STUDYNKOVA, J.; POUSSEL, E. & MERMET, J. M. "Influence of the operating conditions and of the optical transition on non-spectral matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, **59** : 1841, 2004.
- KOVACHEV, N.; ALMAGRO, B.; AGUIRRE, M. A.; HIDALGO, M.; GAÑÁN-CALVO, A. M. & CANALS, A. "Development and characterization of a Flow Focusing multi nebulization system for sample introduction in ICP-based spectrometric techniques". *J. Anal. At. Spectrom.*, **24** : 1213, 2009.
- KUMAR, A. R. & RIYAZUDDIN, P. "Chemical interferences in hydride generation atomic spectrometry". *Trends Anal. Chem.*, **29** : 166, 2010.
- LEFEBVRE, A. H. "General Considerations", IN: *Atomization and Sprays*. TAMBURRINO, S. & PRESCOTT, M (Eds.). Hemisphere Publishing Corporation, 1989.
- LIU, H. CLIFFORD, R. H., DOLAN, S. P. & MONTASER, A. "Investigation of a high-efficiency nebulizer and thimble glass frit nebulizer for elemental analysis of biological materials by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **51** : 27, 1996.

MACLAUGHLIN, R. L. J. & BRINDLE, I. D. "A new sample introduction system for atomic spectrometry combining vapour generation and nebulization capacities". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** : 1540, 2002.

MALDONADO, D.; CHIRINOS, J.; BENZO, Z.; GÓMEZ, C. & MARCANO, E. "Analytical evaluation of a dual micronebulizer sample introduction system for inductively coupled plasma spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **21** : 743, 2006.

MCLEAN, J. A., MINNICH, M. G., IACONE, L. A., LIU, H. & MONTASER, A. "Nebulizer diagnostics: fundamental parameters, challenges, and techniques on the horizon". *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** : 829, 1998a.

MCLEAN, J. A., ZHANG, H. & MONTASER, A. "A Direct Injection High Efficiency Nebulizer for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry". *Anal. Chem.*, **70** : 1012, 1998b.

MERMET, J. & POUSSEL, E. "ICP emission spectrometers: 1995 Analytical figures of merit". *Appl. Spectrosc.*, **49** : 12A, 1995.

MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D. W. *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*. 2a ed., John Wiley & Sons, 2002.

NAM, S. H.; LI, J. S. & MONTASER, A. "High-efficiency nebulizer for argon inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** : 1357, 1994.

PEÑA-VASQUEZ, E.; ALONSO, J. V. & BARRERA, P.B. "Optimization of a vapour generation method for metal determination using ICP-OES". *J. Anal. At. Spectrom.*, **22** : 642, 2007.

POHL, P. "Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry". *Trends Anal. Chem.*, **23** : 87, 2004.

ROJAS, I.; MURILLO, M.; CARRIÓN, N. & CHIRINOS, J. "Investigation of the direct hydride generation nebulizer for the determination of arsenic, antimony and selenium in inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *Anal. Bioanal. Chem.*, **76** : 110, 2003.

ROMERO, X.; POUSSEL, E. & MERMET, J. M. "The effect of sodium on analyte ionic line intensities in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: influence of the operation conditions". *Spectrochim. Acta B*, **52** : 495, 1997.

RONCEVIC, S. & SIROKI, M. "Effects of low acetic acid concentrations in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** : 99, 1994.

SILVA, F. V. *Avaliação de Procedimentos para Preparo de Amostras Visando Determinação Multielementar por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2004. Tese de doutorado, 125 p.

- TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P. & CAMPO, R. C. "A geração química de vapor em espectrometria atômica". *Quím.Nova*, **25** : 1132, 2002.
- TEÓFILO, R. F. & FERREIRA, M. M. C. "Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para cálculos de Planejamentos Experimentais, um tutorial". *Quím. Nova*, **29** : 338, 2006.
- TIAN, X. D.; ZHUANG, Z. X.; CHEN, B. & WANG, X. R. "Movable reduction bed hydride generator coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of some hydride forming elements". *Analyst*, **123** : 899, 1998.
- THOMPSON, M.; PAHLAVANPOUR, B. & WALTON, S. J. "Simultaneous determination of trace concentrations of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in aqueous-solutions by introduction of gaseous hydrides into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry. 1. Preliminary Studies". *Analyst*, **103** : 568, 1978.
- THOMPSON, M. & BARNES, R. M. "Analytical performance of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", IN: *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. MONTASER, A. & GOLIGHTLY, D. W. (Eds). New York, VCH Publishers Inc., 1992.
- TODOLÍ, J. L., MORA, J., CANO, J. M. & CANALS, A. "Organic sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by hydraulic high pressure nebulization". *Quim. Anal.*, **16** : 177, 1997.
- TODOLÍ, J. L. & MERMET, J. M. "Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction". *Spectrochim. Acta B*, **54** : 895, 1999.
- VANHAECKE, F.; HOLDERBEKE, M. V.; MOENS L. & DAMS, R. "Evaluation of a commercially available microconcentric nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **11** : 543, 1996.
- VANHOE, H.; SAVERRWIJNS, S.; PARENT, M.; MOENS, L.; DAMS, R. "Analytical characteristics of an inductively coupled plasma mass spectrometer with termospray nebulization system". *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** : 575, 1995.
- ZOLTAN, T.; BENZO, Z.; MURILLO, M.; MARCANO, E.; GÓMEZ, C.; SALAS, J. & QUINTAL, M. "Performance of a new nebulizer system for simultaneous determination of Sb, Sn (hydride generation), V, and Zn by ICP-OES". *Anal. Bional. Chem.*, **382** : 1419, 2005.
- WENDT, R. H. & FASSEL, V. A. "Induction-coupled plasma spectrometric excitation source". *Anal. Chem.*, **37** : 920, 1965.
- WIEDERIN, D. R.; SMITH, F. G. & HOUK, R. S. "Direct injection nebulization for inductively coupled plasma mass spectrometry". *Anal. Chem.*, **63** : 219, 1991.