

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

Avaliação e correção de interferências na determinação de As e Se por técnicas com plasma acoplado indutivamente

Catarinie Diniz Pereira*

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

Orientador: Joaquim de Araújo Nóbrega

*Bolsista CNPq (140965/2008-4) e CAPES (BEX:0605/11-5)

São Carlos – SP
2012

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

P436ac

Pereira, Catarinie Diniz.

Avaliação e correção de interferências na determinação de As e Se por técnicas com plasma acoplado indutivamente / Catarinie Diniz Pereira. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
105 f.

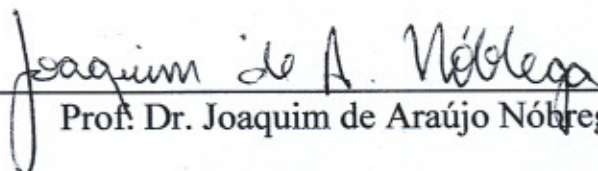
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

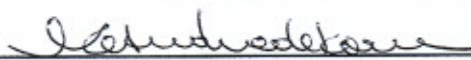
1. Química analítica. 2. Espectrometria de massa. 3. Espectroscopia atômica. 4. Arsênio. 5. Selênio. 6. Interferência. I. Título.


CDD: 543 (20^a)


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 comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado da candidata **Catarinie Diniz Pereira**, realizada em 28 de fevereiro de 2012:*


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega


Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn


Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini


Profa. Dra. Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga


Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira

**“ Tudo posso *Naquele*
que me fortalece”**

À Deus, por minha vida.

À minha amada avó Emma (*in memoriam*) por todo ensinamento e ao nosso amor eterno.

À minha tia Telma e meu noivo Oriel por todo apoio, incentivo, paciência e muito amor.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado, em especial:

Ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega pela orientação, amizade, conversas e conselhos ao longo desses quatro anos de convivência;

Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho pela amizade, ensinamentos e sugestões;

À Profa. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira pela amizade, incentivo e apoio;

Ao Prof. Dr. Edivaldo Egea Garcia pela amizade, conversas, conselhos e toda colaboração no trabalho realizado;

Ao Prof. Dr. Antonio Canals pela recepção, oportunidade e colaboração no trabalho realizado;

Ao M. Sc. Miguel Ángel Aguirre e demais integrantes do Laboratório de Espectroscopía Atómica-Masas y Química Analítica en Condiciones Extremas, pela recepção, ajuda e colaboração no trabalho;

À toda minha família por acreditarem em mim, pelo incentivo, compreensão, apoio fundamental para prosseguir sempre;

Ao Paulo e Helenice pessoas fundamentais para o desenvolvimento desta etapa;

Aos meus amados amigos que fazem parte da minha história há tantos anos: Daniele, Danilo, Juliana, Michelli, Lilian, Larissa, Patrícia e Saulo, que mesmo distantes sempre me incentivaram e me deram muito amor;

Aos amigos do Grupo de Análise Instrumental Aplicada: Amália, Amanda, Ana Beatriz, Caio, Érica, Gilberto, Jenny, Kélber, Larissa, Lenon, Luana, Luciane, Mário,

Monise, Natália, Paula, Poliana, Renata, Rodrigo e Silmara;

Em especial agradeço: Carlinha, Clarice, Daniela, Eveline, Fernanda, George, Manassés, Marcelo, Marquinho, Patrícia, Rodolfo e Wladiana, pela amizade, ótimas conversas, aprendizado, risadas, conselhos e ótima convivência;

Aos funcionários do Departamento de Química, às secretárias da Pós-Graduação: Ariane, Cristina e Luciani pelo atendimento e colaboração;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – 2006/59083-9) pelos apoios financeiros concedidos.

Lista de Abreviaturas

- AAS: Espectrometria de absorção atômica
- BEC: Concentração equivalente ao sinal de fundo
- CE-ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente e eletroforese capilar
- CRI: Interface de colisão e reação
- $D_{3,2}$: Diâmetro médio de Sauter
- D_{50} : Diâmetro médio de distribuição de volume
- EIE: Elemento facilmente ionizável
- FB: Flow Blurring[®]
- FB[®]MN: Multinebulizador Flow Blurring[®]
- FF: Flow Focusing[®]
- FFMNS: Sistema de multinebulização Flow Focusing[®]
- HEN: Nebulizador de alta eficiência
- ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
- ICP-HRMS: Espectrometria de massa de alta resolução com plasma acoplado indutivamente
- ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente
- ICP-QMS: Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente e arranjo quadrupolar
- LOD: Limite de detecção
- m/z: Razão massa/carga
- MIP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas

- MM: nebulizador Micromist[®]
- NAA: Análise por ativação neutrônica
- PPN: Nebulizador de fluxo paralelo
- REE: Elementos terras raras
- S_{tot} : Transporte de solvente
- SBR: Relação entre o sinal do analito e sinal de fundo
- SS-CVG-NEB-MIP-OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas e nebulização e geração de vapor frio e amostragem por suspensão
- u.m.a: Unidade de massa atômica
- W_{tot} : Transporte de analito
- XRF: Fluorescência de Raio-X
- μ -HPLC-ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente e micro cromatografia líquida de alta eficiência

Lista de Tabelas

TABELA 1.3.1-Exemplos de interferentes espectrais presentes em ICP-QMS.	09
TABELA 1.4.2.1. Condições de operação para ICP-QMS.....	21
TABELA 1.4.7.1. Programa de aquecimento do forno micro-ondas ETHOS-1600 usado na digestão dos materiais de referência certificados.....	24
TABELA 1.5.1.1. Espécies geradas e/ou eliminadas utilizando a CRI.....	30
TABELA 1.5.2.1. Concentrações equivalentes aos sinais de fundo (BEC) obtidas para soluções de 10 ng mL ⁻¹ e 5 ng mL ⁻¹ em 2,0 % v v ⁻¹ de HCl.....	37
TABELA 1.5.3.1. Limites de detecção (ng mL ⁻¹) para As para diferentes soluções com e sem CFA-C.....	42
TABELA 1.5.3.2. Limites de detecção (ng mL ⁻¹) para Se em meio de 2% v v ⁻¹ HCl com e sem CFA-C.....	43
TABELA 1.5.5.1. Determinação de As e Se (µg L ⁻¹ , média ± desvio padrão, n=3) em materiais de referência certificados usando CRI-ICP-MS.....	50
TABELA 1.5.5.2.1. Determinação de Se (µg L ⁻¹ , média ± desvio padrão, n = 3) em amostras de água de coco e material de referência certificado.....	52
TABELA 2.4.2.1. Condições de operação do ICP OES.....	73
TABELA 2.5.1.2.1. Parâmetros de caracterização de ambos nebulizadores....	86
TABELA 2.5.3.1. Parâmetros analíticos obtidos pelos nebulizadores FB [®] MN e MM [®] . (valores médios, n = 3): calibração e linha com padrão interno.....	82
TABELA 2.5.5.1. Limites de detecção (µg L ⁻¹) para várias técnicas de introdução de amostra.....	91
TABELA 2.5.5.2. Recuperações de As (228,812 nm) e Se (196,026 nm) em digeridos (média ± desvio padrão, n = 3).....	92

Lista de Figuras

FIGURA 1.4.2.1. Sistema de 90° do Varian-820MS e cones de amostragem e skimmer (Varian Inc.).....	20
FIGURA 1.4.4.1. Procedimento experimental realizado para otimização da	22

interface de colisão e reação.....	
FIGURAS 1.5.2.1. Intensidades de sinal nas m/z 75 e 77 para soluções de HCl.....	32
FIGURA 1.5.2.2. Intensidades de sinal do fundo proveniente dos isótopos do Ar e para uma solução 5 ng mL ⁻¹ Se.	33
FIGURA 1.5.2.3. Efeito da introdução de H ₂ e He (80 mL min ⁻¹) através dos cones de amostragem e skimmer sobre a m/z 75.....	34
FIGURA 1.5.2.4. Efeito do gás He introduzido no cone de amostragem sobre a intensidade de sinal para diferentes soluções de HCl na m/z 75.....	35
FIGURA 1.5.2.5. Efeito do gás H ₂ introduzido no cone de amostragem sobre a intensidade de sinal para diferentes soluções de HCl na m/z 75.....	35
FIGURA 1.5.2.6. Efeito do gás H ₂ introduzido no cone skimmer sobre o sinal analítico de solução 10 µg L ⁻¹ As.....	38
FIGURA 1.5.2.7. Efeito do gás H ₂ introduzido no cone skimmer sobre o sinal analítico de solução 5 µg L ⁻¹ Se.....	39
FIGURA 1.5.3.1. Efeito da concentração de CFA-C sobre as intensidades de sinal dos isótopos de As e Se.....	40
FIGURA 1.5.3.2. Sinais analíticos para As e Se em soluções preparadas com e sem 10 % de CFA-C.....	41
FIGURA 1.5.3.3. Espectro de fundo para a solução 2% v v ⁻¹ HCl.....	44
FIGURA 1.5.3.4. Espectro de fundo para a solução contendo 2% v v ⁻¹ HCl e 10% v v ⁻¹ CFA-C.....	44
FIGURA 1.5.4.1. Formação da espécie ⁵⁹ Co ¹⁶ O ⁺ (m /z 75) em diferentes profundidades de amostragem.....	46
FIGURA 1.5.4.2. Monitoramento da m/z 75 na presença de Fe e introdução de H ₂ através do cone skimmer.....	47
FIGURA 1.5.4.3. Monitoramento da m/z 75 na presença de Ge e introdução de H ₂ através do cone skimmer.....	48
FIGURA 1.5.4.4. Monitoramento da m/z 91 em relação a m/z 75 em diferentes profundidades de amostragem sem introdução do gás oxigênio.....	49
FIGURA 2.4.4.1. Multinebulizador <i>Flow Blurring</i> [®] . A) Representação	74

esquemática do orifício do FB [®] MN. ⁵⁹ B) Fotografia com as dimensões do FB [®] MN (Miguel A. Aguirre, doutorando da Universidad de Alicante).....	
FIGURA 2.4.5.1. Fotografia do FB [®] MN acoplado com a câmara de nebulização ciclônica e imagens do interior da câmara de nebulização (Miguel A. Aguirre, doutorando da Universidad de Alicante).....	76
FIGURA 2.4.5.2. Esquema do sistema de geração de hidretos em linha usando o FB [®] MN.....	77
FIGURA 2.5.1.1.1. Distribuição de tamanho de gota: FB [®] MN e MM [®]	80
FIGURA 2.5.2.1. Valores de recuperação para 5 mg L ⁻¹ de As usando Ge, In e Y como padrão interno em solução sintética. Condições: concentração de concomitante – 0,10 mol L ⁻¹ , concentração de padrão interno: 1mg L ⁻¹ , nebulizador: FB [®] MN.....	83
FIGURA 2.5.2.2. Valores de recuperação para 5 mg L ⁻¹ de As e Se usando calibração externa (C.E) e padronização interna (P.I) em diferentes meios. Condições: concentração de concomitante – 0,10 mol L ⁻¹ , concentração de padrão interno: 1mg L ⁻¹ , nebulizador: FB [®] MN.	84
FIGURA 2.5.2.3. Valores de recuperação para 5 mg L ⁻¹ de As e Se usando calibração externa (C.E) e padronização interna (P.I) em diferentes meios. Condições: concentração de concomitante – 0,10 mol L ⁻¹ , concentração de padrão interno: 1mg L ⁻¹ , nebulizador: MM [®]	85
FIGURA 2.5.5.1. Recuperação para hidretos de As e Se em meio de 0,05 mol L ⁻¹ de K, Ca, Mg e mistura.....	89
FIGURA 2.5.5.2. Recuperação para hidretos de As e Se em meio de 0,10 mol L ⁻¹ de K, Ca, Mg e mistura.....	90

RESUMO

Avaliação e correção de interferências na determinação de As e Se por técnicas com plasma acoplado indutivamente

Este projeto de pesquisa visou avaliar diferentes estratégias para correção de interferências espectrais e não espectrais na determinação de As e Se por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). As medidas dos isótopos $^{75}\text{As}^+$ e $^{80}\text{Se}^+$ em ICP-MS são fortemente afetadas pela presença dos interferentes poliatômicos $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ e $^{40}\text{Ar}_2^+$, respectivamente. Esses processos podem ser resolvidos usando estratégias de preparo de amostra, plasma frio e, mais modernamente, interfaces com sistemas de colisões e reações. Foi estudada como ferramenta para remoção de interferências espectrais a introdução de diferentes gases (H_2 e He) nos cones de amostragem e skimmer presentes na interface de colisão e reação (CRI). A introdução do gás H_2 através do cone skimmer foi mais eficiente na remoção dos interferentes poliatômicos. Os melhores limites de detecção (LOD) 0,019 e 0,097 ng mL^{-1} para os isótopos $^{75}\text{As}^+$ e $^{80}\text{Se}^+$, respectivamente, foram obtidos introduzindo 80 mL min^{-1} de H_2 no cone skimmer. A exatidão foi comprovada empregando dois materiais de referência certificado, Tecido de ostra e Tecido de molusco. Os efeitos de matriz podem ser atenuados usando estratégias de calibração adequadas, tais como a utilização de um padrão interno ou calibração com adições de padrão. Para determinação de As e Se por ICP OES foi avaliado o multinebulizador Flow Blurring (FB[®]MN) para corrigir efeitos de matriz e reduzir interferências empregando a estratégia de calibração em linha. O aerossol gerado pelo FB[®]MN foi caracterizado e comparado com o aerossol gerado por um nebulizador pneumático convencional (Micromist[®]). Soluções contendo 0,050 e 0,10 mol L^{-1} de Na, K, Ca, Mg e uma mistura de todos esses elementos foram usadas neste estudo. Na calibração

externa e on-line foram testados os elementos Ge, In e Y como padrão interno. Melhores valores de recuperação para As e Se foram obtidos utilizando-se solução 1 mg L⁻¹ de In como padrão interno. Os valores dos parâmetros D_{3,2} e D₅₀ demonstraram que o aerossol produzido pelo FB[®]MN se caracteriza por gotas com menores diâmetros comparativamente ao aerossol gerado pelo MicroMist[®]. Neste estudo também foi avaliado a formação de espécies voláteis na câmara de nebulização para determinação de As e Se por ICP OES utilizando o FB[®]MN ao invés de qualquer dispositivo para controle de soluções e gases ou separação da fase gasosa. Soluções contendo As e Se em meio de Ca, Mg e K foram usadas para avaliar a geração de hidretos. Germânio, índio e ítrio foram testados como padrão interno. A exatidão foi avaliada usando testes de adição e recuperação em soluções sintéticas. Melhores recuperações para todos os meios foram alcançadas quando o Ge foi utilizado como padrão interno. Os limites de detecção (LOD's 3σ branco) alcançados utilizando o sistema FB[®]MN e geração de hidretos foram de 2,7 e 5,8 µg L⁻¹ para As (228,812 nm) e Se (196,016 nm), respectivamente, quando a vazão de nebulização foi de 0,6 L min⁻¹ e vazão de líquido de 0,67 mL min⁻¹.

ABSTRACT**Evaluation and correction of interferences on the determination of As and Se by inductively coupled plasma techniques**

The aim of the thesis was to evaluate different strategies for correcting spectral and non-spectral interferences on As and Se determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and mass spectrometry (ICP-MS) techniques. The determination of $^{75}\text{As}^+$ and $^{80}\text{Se}^+$ isotopes by ICP-MS is strongly affected by the presence of $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ and $^{40}\text{Ar}_2^+$, respectively. These interferences can be solved using strategies of sample preparation, cool plasma and more recently collisions and reactions cells. It was studied here a new device for correcting those spectral interferences by the introduction of H_2 and He gases through the sampler and skimmer cones present in the collision reaction interface (CRI). The introduction of H_2 gas through the skimmer cone was more efficient for destroying polyatomic ions. Lower limits of detection (LOD), 0.019 and 0.097 ng mL^{-1} for $^{75}\text{As}^+$ and $^{80}\text{Se}^+$ isotopes, respectively, were obtained by adding 80 mL min^{-1} H_2 through the skimmer cone. The accuracy was demonstrated using two certified reference materials oyster tissue and mussel tissue. Matrix effects may also be corrected using suitable calibration strategies, such as internal standard or the standard additions method. For determination of As and Se by ICP OES it was evaluated a new nebulizer named FB[®]MN to correct matrix effects and to reduce interferences applying on-line calibration strategies. The aerosol generated by FB[®]MN was characterized and compared with the aerosol generated by a conventional pneumatic nebulizer (Micromist[®]). Solutions containing 0.05 and 0.10 mol L^{-1} Na, K, Ca, Mg, or a mixture of them were used as synthetic matrices. Germanium, In and Y were tested as internal standards. Best recoveries were achieved when 1 mg L^{-1} of In was used as internal standard. The values of $D_{3,2}$ and D_{50} parameters demonstrated that the aerosol produced by using FB[®]MN has smaller drops than the aerosol produced by using Micromist[®]. In this study the FB[®]MN was also used for generation of As and Se

hydrides directly into the aerosol formed inside the nebulization chamber before detection by ICP OES. The FB[®]MN allowed the hydrides generation directly into the spray chamber without using any additional device either for solution and gases control or for gas phase separation. Synthetic solutions containing As and Se plus Ca, Mg and K were used for evaluating hydride generation. Germanium, In and Y were tested as internal standards. Accuracy was assessed using addition-recovery experiments in synthetic solutions. Best recoveries for all media were achieved when Ge was used as internal standard. Limits of detection (LOD, 3 σ blank) of 2.7 and 5.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ were obtained for As (228.812 nm) and Se (196.016 nm), respectively, when keeping the nebulization gas flow rate at 0.6 L min⁻¹ and the liquid flow rate at 0.67 mL min⁻¹.

Sumário

1 - Capítulo 1. Avaliação e correção de interferências espectrais na determinação de As e Se por ICP-MS	3
1.1- Introdução	4
1.2 - Objetivo.....	5
1.3 - Revisão Bibliográfica.....	6
1.3.1 - Interferência Espectral.....	8
1.3.2 - Estratégias para correção de interferências isobáricas	11
1.4 – Procedimento experimental	19
1.4.1 - Materiais e reagentes.....	19
1.4.2 - Instrumentação	20
1.4.3 - Espectro de fundo.....	21
1.4.4 - Efeito dos gases introduzidos na CRI sobre os sinais dos isótopos de As e Se	22
1.4.6 - Estudo sobre formação das espécies $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$, $^{56}\text{Fe}^{18}\text{OH}^+$, $^{64}\text{GeH}^+$, $^{75}\text{AsH}^+$ e $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$	23
1.4.7. Aplicações	24
1.5 - Resultados	25
1.5.1. Espectro de fundo	25
1.5.2 - Efeito dos gases introduzidos na CRI sobre os sinais dos isótopos de As e Se	32
1.5.3 - Efeito do CFA-C sobre a intensidade de sinal de As e Se	39
1.5.4 - Estudo sobre formação das espécies: CoO, FeOH, GeH e AsO	45
1.5.5 - Aplicações	50
1.5.5.1- Materiais de referência certificados	50
1.5.5.2. Determinação de Se em água de coco	51
1.6 - Conclusões	52
2 - Capítulo 2. Avaliação e correção de efeito de matriz na determinação de As e Se por ICP OES.....	54
2.1 – Introdução.....	55
2.2 - Objetivos	57

2.3 - Revisão Bibliográfica.....	58
2.3.1 - Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente: aspectos gerais	58
2.3.2 - ICP OES: Sistema de introdução de amostra.....	59
2.3.3 - Nebulizadores.....	60
2.3.3.1 - Nebulizadores pneumáticos.....	61
2.3.3.2 - Nebulizadores ultrassônicos.....	65
2.3.4 - Efeito de matriz: ocorrência e correção.....	68
2.3.5 - Geração de hidretos.....	69
2.4 - Procedimento Experimental	71
2.4.1 - Materiais e Reagentes.....	71
2.4.2 - Instrumentação	72
2.4.3 - Sistema de introdução de amostra líquida.....	73
2.4.4 - Multinebulizador <i>Flow Blurring</i> [®]	74
2.4.5 - Sistemas de geração de hidretos.....	75
2.4.6 – Distribuição do tamanho de gota.....	77
2.4.7 - Transporte de amostra e analito	78
2.4.8 -Estratégias de calibração	79
2.4.9 - Preparo de amostras	79
2.5 - Resultados e discussões.....	80
2.5.1 - Caracterização dos nebulizadores	80
2.5.1.1 - Distribuição do tamanho de gotas	80
2.5.1.2 -Transporte de analito e solvente.....	81
2.5.2 - Efeito de matriz	82
2.5.3 - Parâmetros analíticos.....	86
2.5.4 - Aplicações	87
2.5.5 - Geração de hidretos e efeitos de matriz	87
2.6 - Conclusões	92
2.7 – Referências Bibliográficas.....	93

1 - Capítulo 1. Avaliação e correção de interferências espectrais na determinação de As e Se por ICP-MS

1.1- Introdução

A espectrometria de massa acoplada ao plasma induzido (ICP-MS) é cada vez mais empregada para a análise de traços. Apesar da alta sensibilidade, caráter multielementar, elevada frequência analítica e baixos limites de detecção, a determinação de alguns elementos por ICP-MS com espectrômetro de massa quadrupolar é limitada pela ocorrência de interferências isobáricas.^{1,2} Considerando a formação de íons moleculares, a determinação de vários isótopos pode ser criticamente limitada. A determinação de $^{75}\text{As}^+$ e $^{80}\text{Se}^+$ é afetada pelos íons moleculares $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ e $^{40}\text{Ar}_2^+$, respectivamente. Os efeitos desses íons moleculares podem ser contornados utilizando várias estratégias como a seleção de outro isótopo para a medida, equação de correção matemática, plasma frio ou tecnologias que promovam reações e colisões através da inserção de gases (H_2 , He, NH_3 , CH_4 , Xe, CO, etc).^{3,4} Diferentes fabricantes (Agilent, Micromass, Perkin-Elmer e Thermo Elemental) têm adotado diferentes estratégias. Aparentemente, sistemas baseados em câmara de reações e/ou colisões apresentam maior versatilidade e capacidade analítica.⁵ A antiga Varian, atual Bruker, lançou um equipamento com uma diferente concepção de interface (Varian 820-MS). O arranjo apresentado pela interface desse equipamento se destaca pela simplicidade quando comparados aos demais equipamentos, i.e. a interface de colisão e reação não possui um quadrupolo, hexapolo ou octapolo como os demais, assim como também não é pressurizada. A introdução de gases é feita diretamente nos cones de amostragem e skimmer que compõem a interface do ICP-QMS. Outra característica desse equipamento é que o sistema de introdução de amostra e interface estão posicionados a 90° em relação ao analisador de massa (quadrupolo).^{6,7}

Portanto, considerando a necessidade de um maior entendimento sobre os processos reacionais e colisionais que ocorrem na CRI, buscou-se investigar a aplicabilidade dessa tecnologia na remoção de interferências isobáricas presentes na

determinação de As e Se por espectrometria de massa quadrupolar com plasma acoplado indutivamente (ICP-QMS).

1.2 - Objetivo

O objetivo deste estudo foi avaliar de forma sistemática o desempenho da interface de colisão e reação com gases introduzidos nos cones de amostragem e skimmer para a remoção de interferências isobáricas. O foco da pesquisa foi centrado no estudo dos processos envolvendo os elementos arsênio e selênio. Para cada um desses elementos as metas foram:

1. avaliação dos processos de interferências isobáricas em diferentes condições de medida;
2. avaliação do emprego dos gases hélio e hidrogênio introduzidos nos cones da interface (amostragem e skimmer) para a superação de interferências isobáricas;
3. aplicação do procedimento desenvolvido para a determinação desses elementos em amostras biológicas.

1.3 - Revisão Bibliográfica

Pode-se considerar que as raízes da espectrometria de massa com plasma acoplado surgiram na década de 60 com a espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente. Greenfield *et al.*, foram os pioneiros no desenvolvimento do plasma como fonte espectroscópica.⁸ No ano seguinte (1965) Wendt e Fassel, apresentaram um novo design de tocha de quartzo para formação de um plasma acoplado que apresentou vantagens para determinações analíticas.⁹

Em 1980 Houk *et al.* durante o desenvolvimento de seu doutorado na Universidade de Iowa, publicou o primeiro espectro de massa gerado a partir do acoplamento entre um plasma (pressão atmosférica) e um espectrômetro de massa ($10^4 - 10^6$ Torr). Esse acoplamento foi possível devido à interface engenhosamente desenvolvida que compõe o equipamento. Houk *et al.*, apresentaram a união do plasma acoplado indutivamente o qual já estava consolidado como fonte de excitação pela espectrometria de emissão atômica, com o espectrômetro de massa quadrupolar também amplamente utilizado na análise estrutural de compostos orgânicos.¹⁰⁻¹²

A espectrometria de massa acoplada ao plasma induzido (ICP-MS) é uma das técnicas analíticas que mais rapidamente ultrapassou o estágio de protótipo desenvolvido em universidade para a fase de equipamento disponível comercialmente. Em 1983 o primeiro equipamento comercial foi lançado no Canadá pela Sciex, posteriormente Perkin-Elmer Sciex. Dados de 2008 apontam que a base mundial instalada atingia por volta de 8000 ICP-MS's.²

Apesar dos diferentes modelos de equipamentos disponíveis comercialmente, todo ICP-MS possui como componentes básicos um sistema de introdução de amostra (nebulizador e câmara de nebulização), tocha de quartzo, bombas de vácuo, interface, lentes iônicas, analisador de massa e detector.

Uma amostra pode ser introduzida na forma sólida, líquida ou gasosa em um ICP-MS. Se a amostra é uma solução líquida, ela é aspirada para o nebulizador no

qual um aerossol é gerado e transportado para o plasma através da câmara de nebulização. No plasma de argônio ocorrem os processos de vaporização, atomização e ionização. O feixe de íons gerados no plasma, à pressão atmosférica, é extraído para o espectrômetro de massas sob vácuo através da região da interface. Após passar pela interface, o feixe iônico é direcionado para um conjunto de lentes iônicas que o focalizará em direção ao analisador de massa. Ao entrar no separador de massa os íons são separados por campos elétricos e magnéticos de acordo com a razão massa/carga selecionada para detecção. Os íons que realizam toda trajetória do analisador de massa alcançam o detector.^{1,2}

A rápida aceitação dessa técnica analítica pode ser justificada pelos baixos limites de detecção, elevada frequência analítica, capacidade multielementar, ampla faixa linear (ppt – ppm), espectro simples, possibilidade de rápida análise semiquantitativa e análise isotópica. Segundo Hieftje e Norman em menos de 10 anos desde o surgimento do primeiro equipamento comercial as publicações com ICP-MS demonstravam explosivo crescimento, firmando-se como uma ferramenta viável para determinações multielementares.¹³

Em 1985 Date e Gray determinaram 13 elementos em 3 materiais certificados de água e 14 elementos em 3 materiais certificados de amostras geológicas utilizando ICP-MS. Os autores relataram o grande potencial da técnica para análise elementar em amostras geológicas.¹⁴

Jarvis destacou o desempenho analítico da técnica de ICP-MS quando comparada com fluorescência de raio-X (XRF) e análise por ativação neutrônica (INAA) na determinação de elementos terras raras. Com a espectrometria de massa o autor determinou todos os elementos terras raras, sem a necessidade de pré-concentração ou separação. Os parâmetros de desempenho obtidos com ICP-MS foram comparáveis e/ou melhores que os obtidos por outras técnicas.¹⁵

Dentre as técnicas disponíveis para determinar a razão isotópica entre isótopos de um determinado elemento, Serfass *et al.* demonstraram que a espectrometria de massa com fonte de plasma é a mais adequada requerendo simples preparo de amostra e fornecendo adequada precisão e exatidão para estudos de amostras biológicas.¹⁶

Com a versatilidade e a diminuição do custo dos equipamentos de ICP-MS, usuários do campo da espectrometria de absorção atômica e ICP OES começaram a aderir a essa nova técnica, o que a fez popular nas mais diversas áreas de aplicação, tais como a geoquímica, ambiental, petroquímica, alimentícia, biológica, semicondutores e nuclear.¹⁷⁻²¹

1.3.1 - Interferência Espectral

Assim como qualquer técnica analítica instrumental a espectrometria de massa quadrupolar com plasma acoplado indutivamente também apresenta limitações. Uma avaliação mais cuidadosa do desempenho do instrumento constata que algumas determinações são limitadas por interferências espectrais. Espectrômetros de massa quadrupolar possuem resolução relativamente baixa, geralmente de 1 unidade de massa atômica (u.m.a.), sendo insuficiente para diferenciar valores de massas próximas como do isótopo $^{75}\text{As}^+$ (74,9216 u.m.a) e do $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ (74,9311 u.m.a) resultando na sobreposição massas.

As interferências espectrais são denominadas de interferências isobáricas e ocorrem quando um determinado íon possui a mesma massa que o íon do analito. Em espectrometria de massa com plasma usualmente utiliza-se o termo razão massa/carga simbolizada por m/z . Geralmente os íons gerados em um ICP-MS são monovalentes e por isso a razão m/z geralmente é igual à massa do íon. Porém, alguns elementos como o bário ($^{138}\text{Ba}^+ \rightarrow ^{69}\text{Ba}^{++}$) podem gerar dupla carga (2+), portando a massa do íon será dividida por 2.^{22,23}

As sobreposições espectrais são classificadas como interferência isobárica onde o interferente pode ser um isótopo de algum elemento, espécies presentes na composição do plasma, óxidos e hidróxidos e espécies derivadas da matriz e/ou solvente.^{1,2,22} A Tabela 1.3.1 apresenta vários exemplos de interferentes não resolvidos em espectrômetros de baixa resolução como o ICP-QMS.

TABELA 1.3.1. Exemplos de interferentes espectrais presentes em ICP-QMS.²⁴

Tipo de interferente	Interferente (m/z)	Isótopo afetado (m/z)	Abundância do isótopo afetado (%)
Íons do plasma ($^{40}\text{Ar}^+$)	$^{40}\text{Ar}^+$	$^{40}\text{Ca}^+$	96,9
	$^{80}\text{Ar}_2^+$	$^{80}\text{Se}^+$	49,6
Íons do solvente ($^{35}\text{Cl}^+$)	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	$^{75}\text{As}^+$	100
Íons da matriz ($^{23}\text{Na}^+$)	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$	$^{63}\text{Cu}^+$	69,1
Óxidos ($^{16}\text{O}^+$)	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	$^{56}\text{Fe}^+$	91,7
Hidróxidos ($^{16}\text{O}^1\text{H}^+$)	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	$^{52}\text{Cr}^+$	83,7
Espécies de dupla carga	$^{138}\text{Ba}^{++}$	$^{69}\text{Ga}^+$	60,1

Além da composição do plasma, a composição da amostra e os reagentes utilizados durante a etapa de digestão também influenciam os processos de geração de íons moleculares interferentes. Como pode ser visto na Tabela acima, os íons Ar, O e H são os principais formadores de interferentes presentes em uma análise. O isótopo $^{40}\text{Ar}^+$ que possui abundância natural de 99,6% sozinho ou combinado com outro íon é responsável pela formação de vários interferentes diatômicos ou poliatômicos que podem interferir principalmente na faixa de m/z 36 à 95 u.m.a. Em análises de

amostras que contêm elevada concentração de Na, certamente a determinação do isótopo mais abundante do cobre, o isótopo $^{63}\text{Cu}^+$, será afetada pelo poliatômico $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$. Os solventes utilizados no preparo de amostra também podem contribuir com a formação de íons moleculares. A utilização de H_2SO_4 no preparo de uma amostra certamente favorecerá a formação de íons com enxofre i.e, $^{32}\text{S}_2^+$ ou $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$ que possuem m/z 64 a mesma do isótopo mais abundante do Zn.

Tan e Horlick avaliaram efeitos causados pelo plasma, água, ar, ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico sobre os sinais de fundo dos espectros de massas em ICP-MS. A maioria das espécies presentes no plasma, água, ar e HNO_3 incluem $^{14}\text{N}^+$, $^{16}\text{O}^+$, $^{16}\text{OH}^+$, $^{14}\text{N}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^+$ e $^{40}\text{Ar}_2^+$. Sendo que os espectros gerados pelas soluções de ácido clorídrico e sulfúrico são mais complexos. Esse trabalho tem importantes implicações considerando-se o estabelecimento de estratégias de preparo de amostras visando determinações por ICP-MS, ficando evidente que idealmente deveria se utilizar apenas ácido nítrico.²⁵

Parâmetros do plasma, tais como vazão do gás de nebulização, potência de radio frequência e profundidade de amostragem também influenciam na geração de espécies interferentes. Vaughan e Horlick estudaram a formação de íons monóxidos (MO^+ , sendo que M representa um elemento químico genérico) e monohidróxidos (MOH^+) em função de parâmetros do plasma (vazão de nebulização, potência e profundidade de amostragem) e concluíram que esses íons podem ser atenuados.²⁶

Date *et al.* demonstraram a clara influência de interferentes poliatômicos em análises de amostras geológicas e ressaltaram a importância da realização de espectros de fundo e uso de reagentes de alta pureza para melhor entendimento dos resultados e exatidão nos valores.²⁷

1.3.2 - Estratégias para correção de interferências isobáricas

Após aproximadamente 30 anos desde a proposição da espectrometria de massa acoplada ao plasma indutivo, tecnologias e metodologias continuam sendo propostas com a finalidade de reduzir e/ou eliminar as sobreposições espectrais presentes em ICP-QMS. Dentre as estratégias para remoção de interferências encontra-se a seleção de outro isótopo, equação de correção matemática, métodos de separação física, plasma frio (*cool plasma*), espectrometria de alta resolução e tecnologias de colisão e reação.

A estratégia mais simples para resolver interferências isobáricas é a seleção de outro isótopo do analito que não sofra sobreposição espectral. Porém, há elementos que são monoisotópicos e portanto essa estratégia não é válida.

Outro caminho para eliminar interferências espectrais é a utilização de equação de correção matemática. A correção pode ser feita de maneira simples, usando valores de abundância natural dos isótopos e suas intensidades em determinada razão m/z . Geralmente as equações matemáticas estão disponíveis nos programas de controle dos equipamentos de ICP-MS ou também podem ser encontradas em vários métodos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency – EPA).²² Por exemplo, a determinação do isótopo $^{94}\text{Zr}^+$ poderia ser prejudicada se uma dada amostra contivesse molibdênio. O sinal bruto da intensidade na m/z 94 será devido ao sinal do isótopo $^{94}\text{Zr}^+$ e do isótopo $^{94}\text{Mo}^+$. Abaixo a resolução da equação de correção matemática para determinação de Zr na presença de Mo:

$$I_{\text{total}} = I^{94}\text{Zr}^+ + I^{94}\text{Mo}^+ \quad (1)$$

$$I_{\text{sinal líquido}} = I^{94}\text{Zr}^+ - \frac{(\% 94\text{Mo}^+)}{[(\% 95\text{Mo}^+)]} \times I^{95}\text{Mo}^+ \quad (2)$$

$$I_{\text{sinal líquido}} = I^{94}\text{Zr}^+ - (9,25/15,92) \times I^{95}\text{Mo}^+ \quad (3)$$

$$I_{\text{sinal líquido}} = I^{94}\text{Zr}^+ - 0,581030 \times I^{95}\text{Mo}^+ \quad (4)$$

O sinal líquido na m/z 94 será o sinal total subtraído do sinal proveniente do Mo. Porém, para determinar a concentração de Mo, é necessário selecionar outro isótopo considerando-se sua abundância (equações 2 e 3). Resolvendo a equação chega-se à equação final (equação 4). Se na m/z 95 existir interferente isobárico, outro fator tem que ser incluído na equação final para descontar a provável contribuição desse íon. A seleção de um isótopo do íon interferente é baseada na sua abundância natural e na ausência de interferência.

A equação de correção matemática perde a validade quando a concentração do interferente é elevada na matriz da amostra, pois nesse caso sua intensidade de sinal será maior que aquela do analito.

Cai *et al.* sugeriram que a equação de correção deve ser usada com cautela, pois dependendo da concentração do íon interferente resultados errôneos podem ser obtidos. Nesse trabalho os autores recomendaram que a equação de correção matemática somente pode ser usada na determinação de As quando a concentração de cloreto for menor que 500 mg L⁻¹. Os autores também ressaltaram que a equação de correção para o As pode também estar incompleta. Isso poderia ocorrer se houvesse Kr no plasma. Esse elemento possui um isótopo na m/z 82 (na qual se tem o ⁸²Se⁺), portanto um novo fator deveria ser adicionado à equação (1,01 x (⁸³Kr)).²⁸

O uso de um plasma induzido com menor temperatura é uma estratégia efetiva para minimizar interferências isobáricas, 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. ³ Os parâmetros ajustados para obtenção de um plasma menos energético são a potência de radio frequência aplicada, vazão de gás de nebulização e profundidade de amostragem. Geralmente um plasma em condições normais opera com uma potência que varia de 1,2 a 1,5 kW, vazão do gás de nebulização de 0,8 a 1,0 L min⁻¹ e condições padrão de profundidade de amostragem (6,0 mm). Sob condições de plasma frio opera-se com potência aplicada de 0,5 a 0,8 kW, vazão de gás de nebulização de 1,2 a 1,8 L min⁻¹ e maiores distâncias entre a tocha e o cone de amostragem (profundidade de amostragem). ²

O plasma frio é utilizado principalmente para determinação de elementos com baixa energia de ionização como o cálcio e o ferro, pois mesmo em um plasma sob menor temperatura esses elementos se ionizam. Os isótopos mais abundantes desses elementos são os isótopos ⁴⁰Ca⁺ e ⁵⁶Fe⁺, os quais sofrem interferência dos íons ⁴⁰Ar⁺ e ⁴⁰Ar¹⁶O⁺, respectivamente. Porém, em condições de plasma frio a ionização do Ar é limitada resultando na redução desses interferentes e na viabilização da determinação de Ca e Fe. Para elementos que possuem energia de ionização elevada como o As (9,8 eV) e Se (9,75 eV) operar em plasma frio significa redução de sensibilidade, pois a ionização desses elementos será ainda menor. Além disso, trabalhar com elevada profundidade de amostragem e alta vazão do gás de nebulização favorece a formação de óxidos, o que pode ser outro agravante na determinação de certos elementos. A determinação do isótopo ⁸⁰Se⁺ pode ser afetada pelo ⁶⁴Zn¹⁶O⁺. ^{29,30}

Os métodos de separação física também são descritos na literatura como estratégias para atenuação e/ou eliminação de interferências espectrais. Evans e Giglio apresentaram uma ótima revisão destacando os principais interferentes espectrais encontrados em análises de amostras geológicas, ambientais, alimentícias, orgânicas, etc quando realizadas por espectrômetro de massa quadrupolar. Após revisar as interferências os autores também destacaram vários procedimentos para eliminação

dos interferentes, tais como precipitação, extração com solvente e modificação da composição do plasma.³¹ Por exemplo, a remoção dos interferentes $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ através da precipitação dos íons cloreto com prata.

Chen *et al.* avaliaram diversas fases móveis juntamente com a coluna PRP-X100 com a finalidade de separar as espécies de As do ânion cloreto presente na matriz.³²

Espectrômetros de massa de alta resolução (High resolution mass spectrometry - ICP-HRMS) são equipamentos com resolução adequada (1000 – 10000 de resolução) para separar analitos e interferentes com massas próximas. Os espectrômetros de alta resolução possuem analisadores de massa que trabalham sob a ação de um campo magnético e campo elétrico, capaz de realizar varredura de íons de diferentes massas e focalizá-los na fenda de saída. Porém, apesar de resolver a principal limitação de um espectrômetro quadrupolar, o custo elevado e a complexidade ainda limitam essa alternativa.²³

A trajetória da célula de colisão e reação iniciou-se no campo da espectrometria de massa orgânica, no qual durante anos a fragmentação de moléculas através da dissociação induzida por colisão (collision induced dissociation, CID) foi estudada. Em 1978 Yost e Henke apresentaram a CID sendo realizada por um triplo quadrupolo como técnica para fragmentação de íons. Em 1979, os mesmo autores descreveram a eficiência da utilização de um triplo quadrupolo com introdução de gases (H_2 e Ar) no quadrupolo central, para fragmentação e seleção de íons.^{33,34}

A primeira célula de colisão foi apresentada em um espectrômetro de massa com fonte de descarga elétrica (glow discharged mass spectrometer, GD-MS). Os autores estudaram o desempenho de um triplo quadrupolo na dissociação dos íons Fe_2^+ , ArFe^+ e TaO . Logo após outros autores também publicaram trabalhos sobre a atuação de um duplo quadrupolo em um espectrômetro de massa com fonte de descarga elétrica.^{33,35}

Rowan e Houk foram os primeiros a apresentarem um modelo de ICP-MS com um duplo quadrupolo para remoção dos íons poliatômicos $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ar}_2^+$ e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ através de colisões com os gases Xe, metano e etano. Essa configuração representou uma nova era para redução de interferências espectrais.³⁶

O primeiro equipamento comercial para ICP-MS com um multipolo foi introduzido por Tanner *et al.* Esse arranjo era composto por um hexapolo e foi produzido pela Micromass. Nesse trabalho foi estudada a dissociação induzida por colisões, sendo o He usado como gás de colisão. Nos anos seguintes os fabricantes Perkin Elmer-SCIEX, Agilent e Thermo Elemental também lançaram no mercado equipamentos de ICP-MS dotados de um multipolo.³³

As tecnologias de colisão e reação são caracterizadas de acordo com o número, comprimento, diâmetro e espaçamento entre os pólos do espectrômetro de massa. As células convencionais apresentam um quadrupolo, hexapolo ou octapolo que operam no modo padrão (sem introdução de gases) e modo pressurizado por algum gás (H_2 , He, CH_4 , C_2H_6 , NH_3 , O_2 , Xe etc). Os multipolos com maior número de polos (hexapolo e octapolo) possuem maior eficiência de transmissão dos íons da célula para o analisador de massa e elevada estabilidade dos íons devido à maior intensidade de campos eletromagnéticos gerados pelos polos. Porém, a tecnologia que utiliza um quadrupolo oferece a estratégia denominada “*bandpass*”, que oferece além das reações e/ou colisões geradas por um gás, uma barreira de potencial onde somente os íons selecionados possuirão energia suficiente para atravessá-la e chegar ao detector.^{22,33}

A remoção de interferentes por essas tecnologias ocorre através de dois princípios: discriminação por energia cinética e discriminação por massa. Reações entre íons e moléculas ocorrem dentro das células pressurizadas com gases resultando em novos íons e/ou moléculas que possuirão diferentes m/z não sobrepondo o analito. Na discriminação por energia cinética uma barreira de potencial é gerada entre a célula de reação e colisão e o analisador de massa. A energia cinética dos íons gerados em

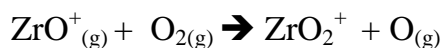
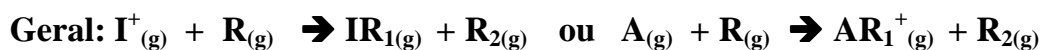
uma célula após processos colisionais e reacionais é menor que a energia cinética dos íons gerados no plasma. Os analitos são íons gerados no plasma assim como os interferentes, porém considerando-se as características físicas e as condições experimentais os interferentes têm maior probabilidade de colidir e/ou reagir com o gás. Após provável colisão/reação, os novos íons, ou seja, os íons de menor energia são incapazes de superar a barreira de potencial resultando em uma menor quantidade de interferentes seguindo a trajetória em direção ao analisador de massa.^{2,22,33}

Os gases utilizados nessas tecnologias através de reações de transferência de carga, formação de adutos, transferência de átomos ou por condensação promovem a remoção dos interferentes antes que os mesmos alcancem o analisador de massa. As reações abaixo exemplificam alguns mecanismos que ocorrem entre alguns gases e espécies interferentes, sendo que I = interferente, A = analito, R = gás reativo e C = gás colisional não reativo.^{37,38}

Reação de transferência de carga



Reação de transferência de átomo



Dissociação induzida por colisão



Para que a reação de transferência de carga ocorra é necessário que o gás regente possua um potencial de ionização intermediário em relação ao potencial de ionização do interferente e do analito. A mesma condição não é necessária para que as reações de condensação ou transferência de átomo ocorram, porém essas reações são limitadas por condições termodinâmicas e cinéticas. A partir dos valores de entalpia de formação dos reagentes e produtos pode-se estimar a entalpia de reação, ou seja, se a reação será endotérmica ou exotérmica ($\Delta H_r = \Delta H_f (\text{produtos}) - \Delta H_f (\text{reagentes})$). Anicich compilou reações entre íon e moléculas e apresentou valores de constantes cinéticas para diversas reações que podem ser utilizadas nos estudos com ICP-MS. A dissociação induzida por colisão ocorre quando a energia cinética do gás utilizado é maior que a energia de dissociação da molécula interferente, ou seja, existe energia suficiente para fragmentar a espécie interferente em novas espécies que não interferiram na análise.³⁷⁻³⁹

Cotta e Enzweiler destacaram os benefícios da discriminação por energia cinética na redução de interferentes provenientes dos íons Ar e Cl⁻. Os autores utilizaram uma célula de colisão pressurizada com uma mistura de H₂ e He para a determinação de arsênio e vanádio.⁴⁰

D'Ilio *et al.* utilizaram DRC-ICP-MS para a determinação de Cr em amostras de leite. Os autores relataram a utilização da célula de reação dinâmica com a introdução do gás amônia para remoção do interferente ⁴⁰Ar¹²C⁺. O gás NH₃ mostrou-se eficiente na eliminação do íon poliatômico através de reação de transferência de carga ⁴⁰Ar¹²C_(g)⁺ + NH_{3(g)} → ⁴⁰Ar¹²C_(g) + NH_{3(g)}⁺. Os autores também apresentaram uma completa revisão sobre a célula dinâmica de reação (DRC) na determinação de As, Cr, Se e V.^{41,42}

Chen *et al.* propuseram um método para determinação de espécies de Cr. Os autores utilizaram cromatografia iônica para separação das espécies e um sistema de reação com octapolo (ORC, ocatopole reaction cell) para redução de interferentes em ICP-QMS.⁴³

A antiga Varian (atual Bruker) lançou um equipamento com uma diferente concepção de interface (Varian 820-MS). Há dois aspectos que diferenciam a interface proposta que se destaca pela simplicidade quando comparada aos demais arranjos. O primeiro é que a saída do skimmer e a entrada do analisador do espectrômetro de massa estão configuradas em um ângulo de 90° . Os íons que emergem do skimmer são transferidos para a entrada do espectrômetro por um campo eletrostático parabólico gerado por uma lente iônica circular. Somente os íons com carga positiva conseguem realizar a trajetória de 90° os fótons, cargas neutras e outras partículas provenientes do plasma são dirigidas para bomba de vácuo. O segundo aspecto se refere à possibilidade de introdução de H_2 ou He a partir de aberturas no primeiro cone da interface (cone de amostragem) ou no segundo cone da interface (skimmer). O fabricante argumenta que esse simples arranjo possibilita a promoção de processos colisionais e reacionais em um ambiente que ainda contém a alta densidade eletrônica e elevada temperatura típicas do plasma.^{44,45}

Fialho *et al.* desenvolveram um método combinando o plasma frio com a interface de colisão e reação para a determinação de Cu em matrizes com elevados teores de Na e Mg. Os autores obtiveram adequada sensibilidade e redução de interferentes poliatômicos usando a combinação CRI (20 ml min^{-1} de H_2) e plasma frio que foi a melhor condição de compromisso entre sensibilidade e redução de interferentes.⁴⁶

Romarís-Hortas *et al.* também utilizaram a interface de colisão e reação introduzindo no cone skimmer 80 mL min^{-1} de H_2 para eliminar interferentes espectrais presentes na determinação de brometo em matriz biológica.⁴⁷

A maioria das informações a respeito da interface de colisão e reação é proveniente de experimentos executados pelo próprio fabricante. Dessa forma se tornam necessários estudos mais detalhados para avaliar o efetivo desempenho essa tecnologia para remoção de interferentes espectrais.

1.4 – Procedimento experimental

1.4.1 - Materiais e reagentes

Todos os materiais utilizados durante o desenvolvimento do trabalho foram previamente descontaminados em banho de HNO₃ 10 % v v⁻¹ por 24 h, lavados abundantemente com água destilada e desionizada e secos em capela de fluxo laminar.

Argônio líquido para formação do plasma e os gases H₂ e He usados na interface de colisão e reação foram de grau analítico (99,999%) (White Martins, Sertãozinho, SP).

Todas as soluções foram preparadas empregando reagentes de grau analítico, água destilada e desionizada. A água desionizada (18,2 MΩ.cm) foi obtida do sistema Mili-Q (Millipore, Billerica, MA, EUA).

Os ácidos nítrico e clorídrico usados nos experimentos foram destilados no destilador de quartzo DuoPur (Milestone-MLS, Sorisole, Itália). O ácido sulfúrico foi fornecido pela Mallinckrodt Baker (Cidade do México, México). Solução multielementar (Ba, Be, Ce, Co, In, Mg, Pb, Th e Tl) de 5 ng mL⁻¹ (SpecSol, Jacareí, SP) foi usada para otimização diária do instrumento (alinhamento da tocha e calibração de massa). Uma mistura de aminas terciárias solúveis em água (CFA-C, Spectrasol, Warwick, NY, EUA) foi usada para preparar soluções. O pH dessas soluções foi ajustado para 8 usando HNO₃ visando evitar danos à tocha de quartzo. A solução de CFA-C foi usada como fonte de carbono. Soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de As e Se (Quemis São Paulo, SP) foram utilizadas para preparar soluções de referência e curvas de calibração.

Três materiais de referência certificados foram usados para avaliação da exatidão: tecido de ostra (NIST 1566a, National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, MD, EUA), tecido de molusco (GBW 08571, NRC, National Research Centre CRM, Beijing, China) e elementos traço em água (NIST 1643e).

1.4.2 - Instrumentação

As determinações foram realizadas usando um espectrômetro de massa quadrupolar com plasma acoplado indutivamente (Varian 820-MS, Mulgrave, Austrália) equipado com uma interface de colisão e reação e um sistema de focalização em 90° em relação ao quadrupolo e detector de massas (Figura 1.1). A descrição detalhada dos parâmetros operacionais utilizados no ICP-QMS está listada na Tabela 1.4.2.1 Um amostrador automático foi acoplado ao espectrômetro para gerenciamento das amostras.

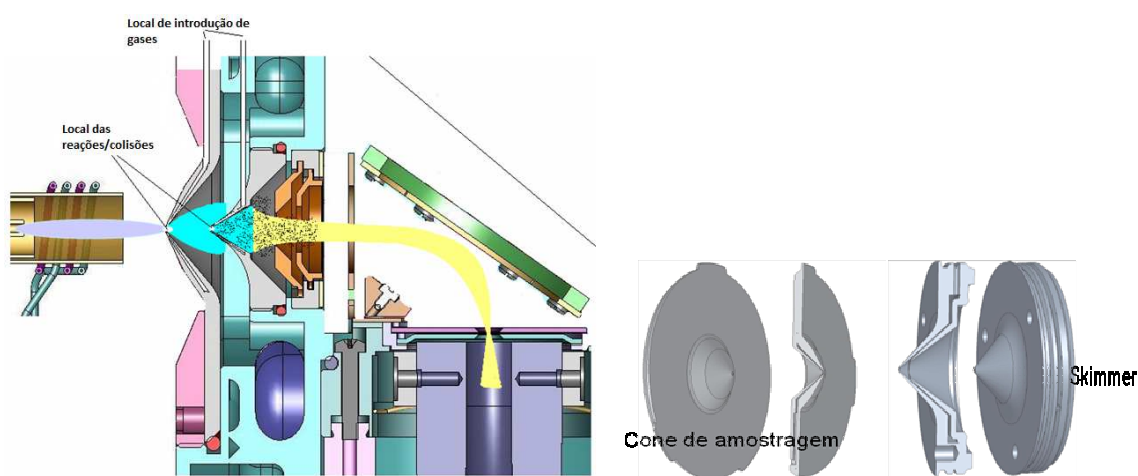


FIGURA 1.4.2.1. Sistema de 90° do Varian-820MS e cones de amostragem e skimmer (Varian Inc.).

TABELA 1.4.2.1. Condições de operação para ICP-QMS.

Instrumento ICP-QMS	Varian 820-MS
Gerador de radiofrequência / MHz	27
Potência aplicada / kW	1,4
Diâmetro interno da tocha / mm	2,0
Vazão do gás do plasma / L min ⁻¹	18
Vazão do gás auxiliar / L min ⁻¹	1,8
Vazão do gás do nebulizador / L min ⁻¹	0,9
Vazão do sheath gás / L min ⁻¹	0,15
Pontos por pico	2
Varreduras /replicatas	20
Replicatas /amostras	5
Tempo de aquisição / ms	10
Cone de amostragem	Ni
Cone skimmer	Ni
Nebulizador	Seaspray
Câmara de nebulização	Tipo Scott
Temperatura da câmara de nebulização	3 °C
Isótopos monitorados	⁷⁵ As ⁺ , ⁷⁶ Se ⁺ , ⁷⁷ Se ⁺ , ⁷⁸ Se ⁺ , ⁸⁰ Se ⁺ , ⁸² Se ⁺

As digestões de amostras foram realizadas em forno de micro-ondas com frascos fechados e equipado com sensor de temperatura e pressão para digestão da amostra (ETHOS-1600, Milestone-MLS, Sorisole, Itália).

1.4.3 - Espectro de fundo

Neste estudo espectros de fundo foram obtidos no modo padrão (sem CRI) e com a introdução de 80 mL min⁻¹ dos gases H₂ e He no cone skimmer.

Soluções de $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 foram preparadas a partir dos ácidos concentrados. Água desionizada também foi utilizada para obtenção de espectro de fundo da água.

Para obtenção do espectro de fundo denominado plasma seco (dry) apenas argônio e gases atmosféricos foram introduzidos ou difundidos no plasma, sendo que nenhuma solução foi introduzida.

1.4.4 - Efeito dos gases introduzidos na CRI sobre os sinais dos isótopos de As e Se

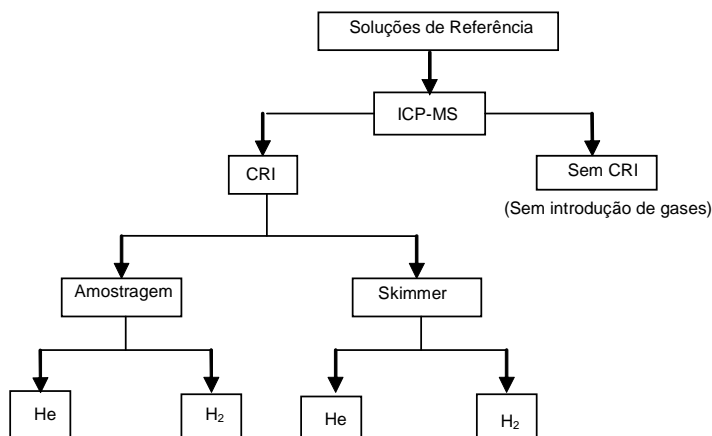


FIGURA 1.4.4.1. Procedimento experimental realizado para otimização da interface de colisão e reação.

Nesse estudo não foi aplicado planejamento fatorial, pois apesar das diversas variáveis estudadas, foi necessário explorar todos os parâmetros de forma univariada para melhor entendimento do equipamento.

1.4.5 - Efeito do CFA-C sobre as intensidades de sinal de As e Se

O efeito de diferentes concentrações de CFA-C (0, 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5 % v v⁻¹, pH 8) sobre as intensidades de sinal dos isótopos ⁷⁵As⁺, ⁷⁶Se⁺, ⁷⁷Se⁺, ⁷⁸Se⁺, ⁸⁰Se⁺ e ⁸²Se⁺ foi avaliado. Soluções de 10 µg L⁻¹ de As e 5 µg L⁻¹ de Se em meio de HCl 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 % v v⁻¹ foram empregadas neste estudo. Novamente, soluções nos mesmos meios, porém sem As e Se foram utilizadas como branco analítico.

1.4.6 - Estudo sobre formação das espécies ⁵⁹Co¹⁶O⁺, ⁵⁶Fe¹⁸OH⁺, ⁶⁴GeH⁺, ⁷⁵AsH⁺ e ⁷⁵As¹⁶O⁺

Experimentos foram realizados a fim de verificar se algumas espécies poliatômicas são formadas nas condições utilizadas pelo equipamento ICP-MS. A primeira avaliação foi realizada para a espécie ⁵⁹Co¹⁶O⁺. Cobalto está presente em diversas matrizes e na presença do oxigênio pode dar origem a espécie ⁵⁹Co¹⁶O⁺ que possui a mesma m/z que a espécie monoisotópica ⁷⁵As⁺.

Soluções de 5, 50 e 200 µg L⁻¹ de Co em HNO₃ 1% v v⁻¹ foram utilizadas no estudo. Essas concentrações foram escolhidas considerando-se que o cobalto é um micronutriente e também as diluições que são realizadas para introdução de amostra no ICP-MS. Foi monitorada a m/z 75 para observar se a suposta espécie era formada. Esse estudo foi realizado em duas condições de profundidade de amostragem 5,5 e 8,0 mm, pois esse parâmetro influencia a formação de óxidos.

Para verificação da formação das espécies poliatômicas ⁵⁶Fe¹⁸OH⁺ e ⁵⁸Fe¹⁶OH, soluções com 200 e 400 µg L⁻¹ de ferro foram introduzidas no ICP-MS e a m/z 75 foi monitorada na presença e ausência do gás H₂.

Um estudo também foi realizado para verificar se a espécie ⁷⁴GeH⁺ era gerada na interface quando o gás H₂ era introduzido através do skimmer. A presença dessa espécie interferiria na determinação do ⁷⁵As⁺. Soluções com 100, 200 e 400 µg

L⁻¹ de Ge foram utilizadas para estudo. Foram introduzidas através do cone skimmer vazões de 40, 60 e 80 mL min⁻¹ de H₂ a fim de verificar se a espécie poliatômica era formada.

Solução com 10 µg L⁻¹ de As em HNO₃ 1 % v v⁻¹ foi utilizada para verificar a formação da espécie ⁷⁵As¹⁶O⁺. No primeiro experimento foram avaliadas diferentes profundidades de amostragem 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 e 15 mm. No segundo experimento fixou-se uma profundidade de amostragem (6 mm) e foi introduzido o gás oxigênio (oxigênio 99,99%, White Martins, São Paulo, Brasil) no gás auxiliar do plasma, através de um controlador de fluxo adicional de oxigênio (AGM-1 Varian).

1.4.7. Aplicações

Massas de 250 mg de tecidos de ostra e molusco foram pesadas e digeridas usando 5 mL de HNO₃ 7 mol L⁻¹ e 3 mL H₂O₂ 30 % v v⁻¹ em frascos fechados de PFA. O programa de aquecimento usado é descrito na Tabela 1.4.7.1.

TABELA 1.4.7.1. Programa de aquecimento do forno micro-ondas ETHOS-1600 usado na digestão dos materiais de referência certificados.

Etapa	Potência Aplicada (W)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	300	3	180
2	0	1	180
3	500	4	180
4	650	3	180
5	1000	3	180
6	-	15	---

Depois da digestão, as amostras e soluções de branco foram diluídas para 15 mL e, posteriormente, mais 20 vezes para obtenção de concentração de sólidos

dissolvidos inferior a 0,1 % m v⁻¹. Soluções analíticas de calibração de 1; 2,5; 5; 10 e 20 µg L⁻¹ de As e Se foram preparadas.

Três amostras de água de coco comerciais foram analisadas. O preparo de amostra consistiu apenas de diluição em meio ácido. O ácido nítrico foi adicionado a 3 mL de amostra para atingir uma concentração final de 0,14 mol L⁻¹. As amostras foram centrifugadas por 10 min a 3500 rpm com a finalidade de verificar a possível formação de suspensões. Na determinação de Se em água de coco foram preparadas soluções para obtenção de curvas analíticas com as seguintes concentrações: 1; 2,5; 5; 10; 20; 40 e 80 µg L⁻¹ de Se. O método das adições de padrão foi adotado como estratégia de calibração.

1.5 - Resultados

1.5.1. Espectro de fundo

O conhecimento de espectros de fundo de soluções ácidas e soluções usadas no preparo de amostra são importantes para identificar potenciais interferentes isobáricos em determinações que utilizam ICP-MS. Tan e Horlick foram pioneiros na apresentação de espectros de fundo de soluções ácidas obtidos em ICP-MS. Os autores apresentaram todas as espécies produzidas pelos reagentes avaliados na faixa de 1 a 84 u.m.a.²⁵

Espectros de fundo com e sem a introdução de gases no cone skimmer foram obtidos com a finalidade de avaliar quais espécies poderiam ser geradas ou eliminadas com a utilização da CRI. Os espectros de fundo apresentam espécies na faixa de massa carga de 2 a 100 u.m.a e podem ser observados nas Figuras 1.5.1.1, 1.5.1.2, 1.5.1.3, 1.5.1.4, 1.5.1.5, 1.5.1.6, 1.5.1.7, 1.5.1.8, 1.5.1.9 e 1.5.1.10. A Tabela 1.5.1.1 apresenta um resumo das espécies provenientes dos espectros de fundo do

plasma seco, água desionizada e soluções de ácido nítrico, ácido clorídrico e ácido sulfúrico.

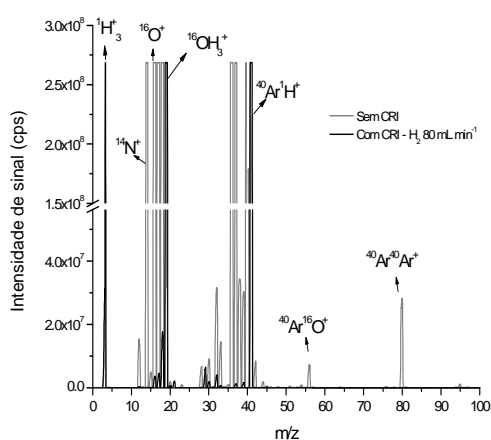


Figura 1.5.1.1. Espectro de fundo obtido para o plasma seco no modo padrão e introduzindo H₂ através do cone skimmer.

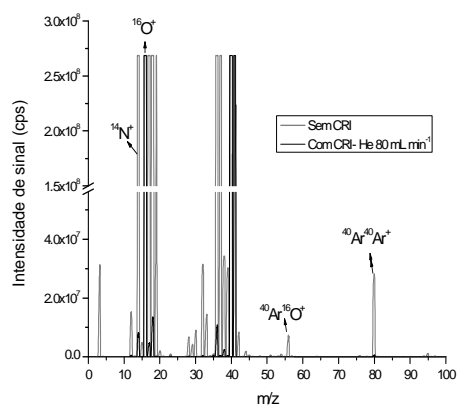


Figura 1.5.1.2. Espectro de fundo obtido para o plasma seco no modo padrão e introduzindo He através do cone skimmer.

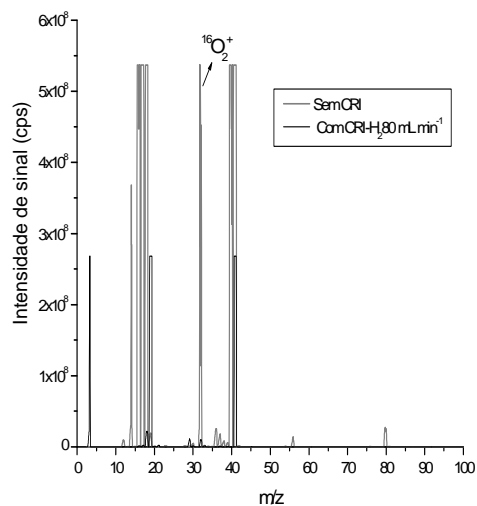


Figura 1.5.1.3. Espectro de fundo da água desionizada com introdução do gás H₂ através do cone skimmer.

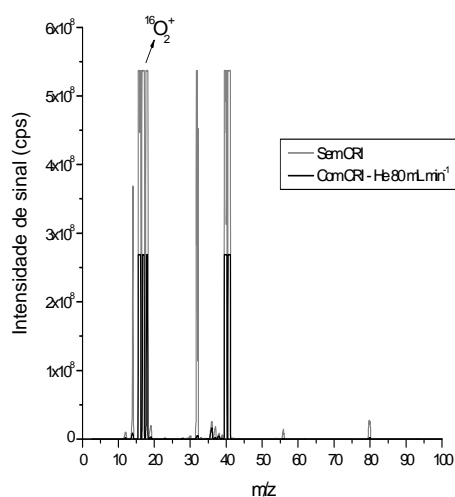


Figura 1.5.1.4. Espectro de fundo da água desionizada com introdução do gás He através do cone skimmer.

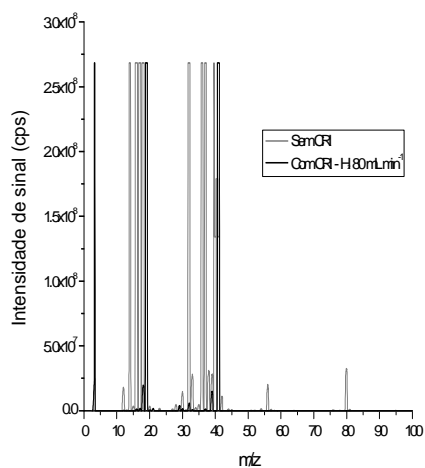


Figura 1.5.1.5. Espectro de fundo obtido para solução de HNO_3 no modo padrão e introduzindo H_2 através do cone skimmer.

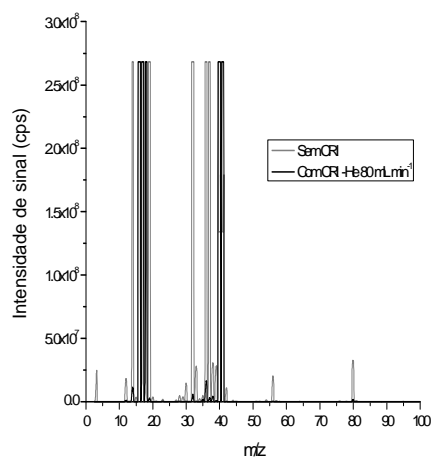


Figura 1.5.1.6. Espectro de fundo obtido para solução de HNO_3 no modo padrão e introduzindo He através do cone skimmer.

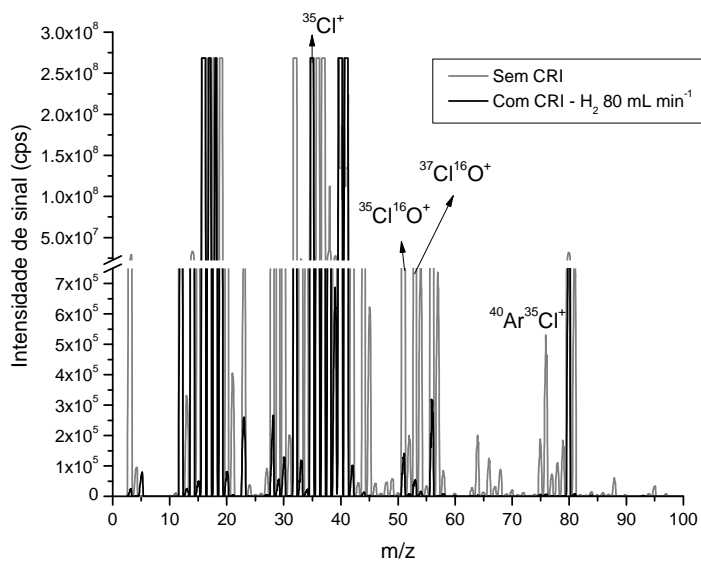


Figura 1.5.1.7. Espectro de fundo obtido para solução de HCl no modo padrão e introduzindo H_2 através do cone skimmer.

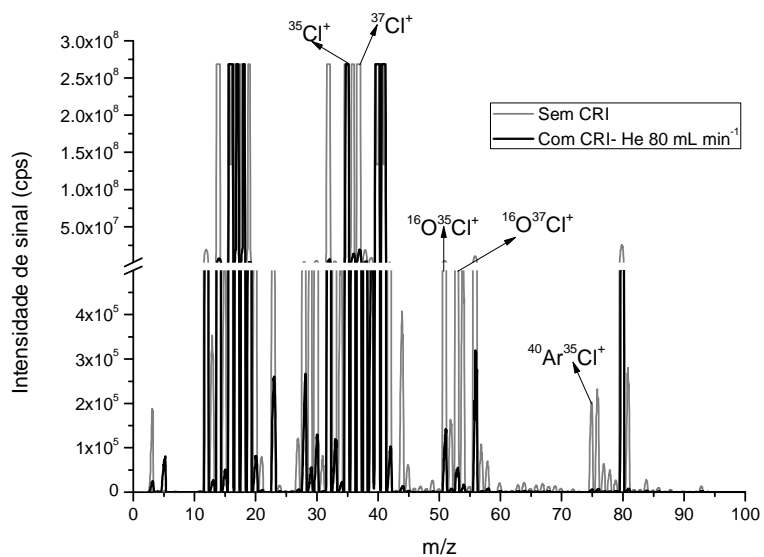


Figura 1.5.1.8. Espectro de fundo obtido para solução de HCl no modo padrão e introduzindo He através do cone skimmer.

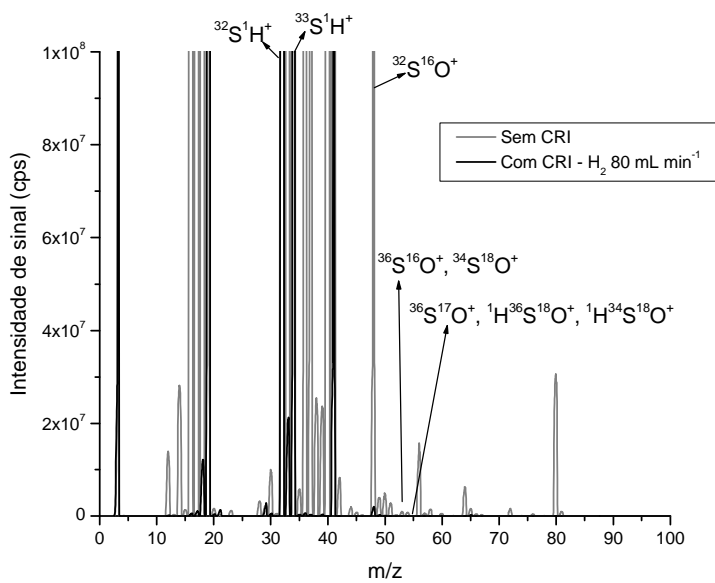


Figura 1.5.1.9. Espectro de fundo obtido para solução de H₂SO₄ no modo padrão e introduzindo H₂ através do cone skimmer.

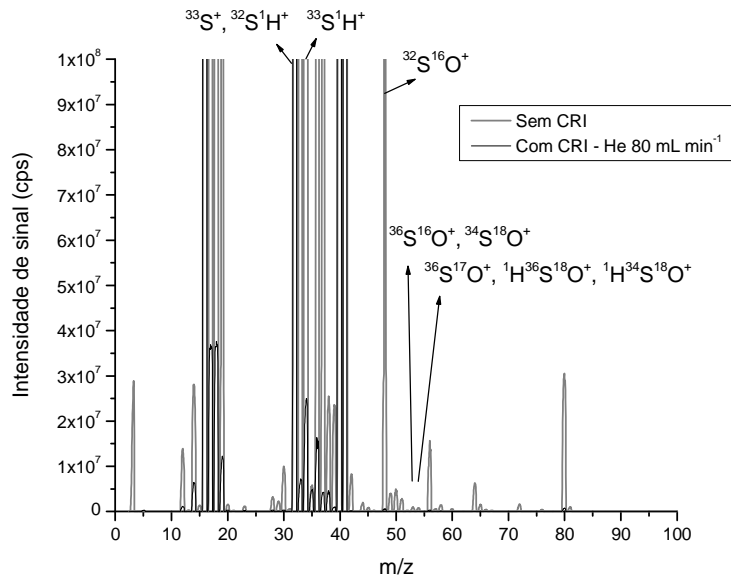


Figura 1.5.1.10. Espectro de fundo obtido para solução de H_2SO_4 no modo padrão e introduzindo He através do cone skimmer.

TABELA 1.5.1.1. Espécies geradas e/ou eliminadas utilizando a CRI.

Espectro	Íon/ espécies poliatômicas	Analito afetado (m/z)	Íons atenuados ou originados pela CRI	Gás
Plasma seco/ HNO ₃	¹ H ₃ ⁺	-	Originado	H ₂
	¹⁴ N ⁺	-	Atenuado	H ₂ /He
	¹⁶ O ⁺	-	Atenuado	H ₂
	¹⁸ O ¹ H ⁺	-	Originado	H ₂
	³⁶ Ar ⁺	³⁶ S ⁺	Atenuado	H ₂ /He
	³⁸ Ar ⁺	-	Atenuado	H ₂ /He
	⁴⁰ Ar ⁺	⁴⁰ Ca ⁺	Atenuado	H ₂
	⁴¹ Ar ⁺	⁴¹ K ⁺	Originado	H ₂
	⁸⁰ Ar ⁺	⁸⁰ Se ⁺	Atenuado	H ₂ /He
H ₂ O/ HNO ₃	¹⁶ O ₂ ⁺	³² S ⁺	Atenuado	H ₂
HCl	³⁵ Cl ⁺ / ³⁷ Cl ⁺	-	Atenuado	H ₂
	³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺	⁵¹ V ⁺	Atenuado	H ₂ /He
	³⁷ Cl ¹⁶ O ⁺	⁵³ Cr ⁺	Atenuado	H ₂ /He
	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺	⁷⁵ As ⁺	Atenuado	H ₂ /He
	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺	⁷⁷ Se ⁺	Atenuado	H ₂ /He
H ₂ SO ₄	³² S ¹ H ⁺	-	Atenuado	He
	³³ S ¹ H ⁺	-	Atenuado	He
	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺	⁵⁶ Fe ⁺	Atenuado	H ₂
	³² S ¹⁶ O ⁺	⁴⁸ Ti ⁺	Atenuado	H ₂ /He
	³² S ¹⁶ O ₂ ⁺	⁶⁴ Zn ⁺	Atenuado	H ₂ /He
	⁴⁰ Ar ³² S ⁺	⁷² Ge ⁺	Atenuado	H ₂ /He

Os espectros de fundo do plasma e da água foram obtidos porque as espécies geradas por esses meios estarão presentes em quaisquer análises. Por outro

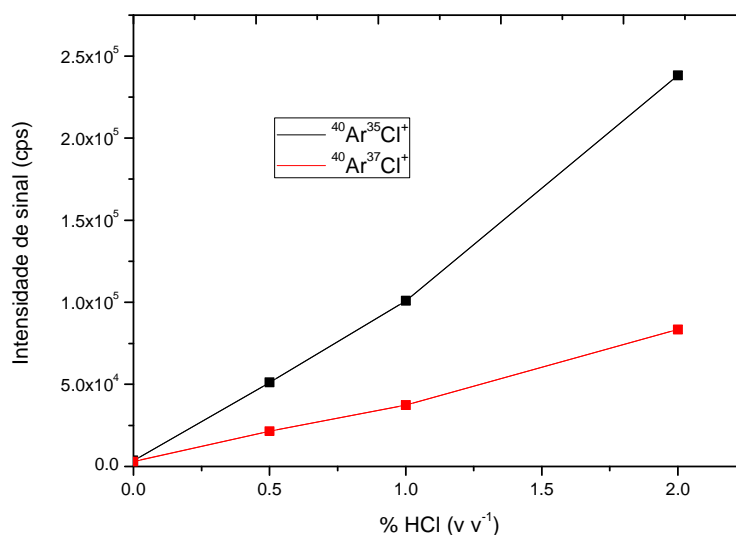
lado, o ácido nítrico é amplamente utilizado em preparo de amostras e torna-se importante caracterizar o espectro de fundo gerado por soluções contendo esse ácido. As mesmas espécies foram encontradas nesses três meios, porém algumas espécies tal como $^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ ocorreram com maior intensidade no espectro do ácido nítrico devido à maior presença de oxigênio. Considerando as espécies presentes nesses meios, satisfatória redução das intensidades de sinal ocorreu com a introdução do gás H_2 através do cone skimmer. Entretanto, novas espécies foram formadas ou intensificadas com a introdução desse gás na CRI como, por exemplo, os íons $^1\text{H}_3^+$ e $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$. Essa última espécie sobrepõe o segundo isótopo mais abundante do potássio ($^{41}\text{K}^+$ - 6,7% de abundância natural). Porém, com a introdução de He a formação da espécie $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ não foi favorecida. Feldmann *et al.* também avaliaram a atuação de uma célula de colisão com hexapolo na formação ou redução de espécies quando H_2 foi introduzido. Os autores observaram a formação de outras espécies assim como a redução das espécies mais comuns.⁴⁸

Como já apresentado por Tan e Horlick,²⁵ espectros de fundo de soluções dos ácidos clorídrico e sulfúrico são mais complexos, pois esses ácidos fornecem outros elementos para o plasma, tais como Cl e S. No plasma esses elementos se combinam com os íons Ar e outros íons gerando espécies poliatômicas como $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$ e $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$. Essas espécies interferem na determinação de $^{75}\text{As}^+$, $^{72}\text{Ge}^+$ e $^{51}\text{V}^+$, respectivamente.

A introdução dos gases H_2 e He através do cone skimmer reduziu os íons poliatômicos formados a partir do HCl e não favoreceu a formação de novas espécies. Quando o H_2 foi introduzido no cone skimmer para obtenção do espectro de fundo do H_2SO_4 , as intensidades de sinal nas m/z 33 e 34 ficaram mais intensas porque esse gás favorece a formação de $^{32}\text{S}^1\text{H}^+$ e $^{33}\text{S}^1\text{H}^+$. Entretanto, quando o gás He foi usado as intensidades de sinal nas m/z 33 e 34 foram reduzidas.

1.5.2 - Efeito dos gases introduzidos na CRI sobre os sinais dos isótopos de As e Se

Para avaliar o desempenho da interface de colisão e reação na redução e/ou eliminação de espécies interferentes foram utilizadas soluções contendo diferentes concentrações de HCl como meio para as determinações de As e Se. Como já discutido anteriormente, a presença de HCl favorece a formação de vários interferentes poliatômicos. Nesse caso, o HCl favorece a formação dos íons $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ que possuem as mesmas m/z dos isótopos $^{75}\text{As}^+$ (100 % de abundância) e $^{77}\text{Se}^+$ (7,6 % de abundância), respectivamente. As Figuras 1.5.2.1 e 1.5.2.1 mostram como a presença de HCl causa interferências, assim como uma comparação entre o sinal gerado pela concentração equivalente ao fundo (BEC)⁴⁹ (sinal produzido pelo íon Ar^+) e por uma solução contendo 5 ng mL^{-1} de Se.



FIGURAS 1.5.2.1. Intensidades de sinal nas m/z 75 e 77 para soluções de HCl.

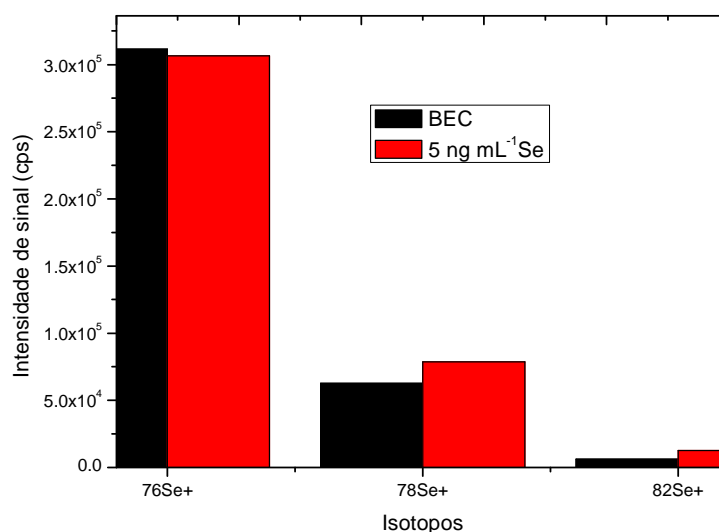


FIGURA 1.5.2.2. Comparação entre as intensidades geradas pelo sinal do fundo proveniente dos isótopos $^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ e $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}_2^+$ e para uma solução $5 \text{ ng mL}^{-1} \text{ Se}$.

Como pode ser observado na Figura 1.5.2.1, o cloreto proveniente do HCl juntamente com os íons Ar^+ formam os íons $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$. Quanto maior a concentração de cloreto na solução, maior será a intensidade da interferência.

Por outro lado, somente os isótopos do Ar geram os interferentes que sobrepõem os isótopos do Se. Pode-se observar que a intensidade de sinal da solução $5 \text{ ng mL}^{-1} \text{ Se}$ é similar aos isótopos do Ar (Figura 1.5.2.2). A intensidade de sinal do isótopo mais abundante, $^{40}\text{Ar}^+$, não foi medida pois extrapola o fundo de escala do equipamento. Ao analisar essas figuras fica evidente a necessidade de estratégias para remoção de interferência espectral na determinação de As e Se.

Experimentos foram realizados introduzindo os gases H_2 e He no cone de amostragem ou no cone skimmer. Diferente das outras tecnologias existentes, a interface de colisão e reação permite somente a introdução de um tipo de gás na interface. O gás pode ser introduzido nos dois cones (amostragem ou skimmer) ou em

apenas um cone, porém a condição de ajuste da CRI não permite misturar o H₂ e o He ou utilizar outro tipo de gás que não aqueles recomendados pelo fabricante.

Estudos prévios mostraram que ao introduzir 80 mL min⁻¹ de H₂ em ambos os cones, somente houve redução de interferência quando o cone skimmer foi usado (Figura 1.5.2.3). Nessa figura e nas demais os sinais obtidos em meio de ácido nítrico são apresentados como referência.

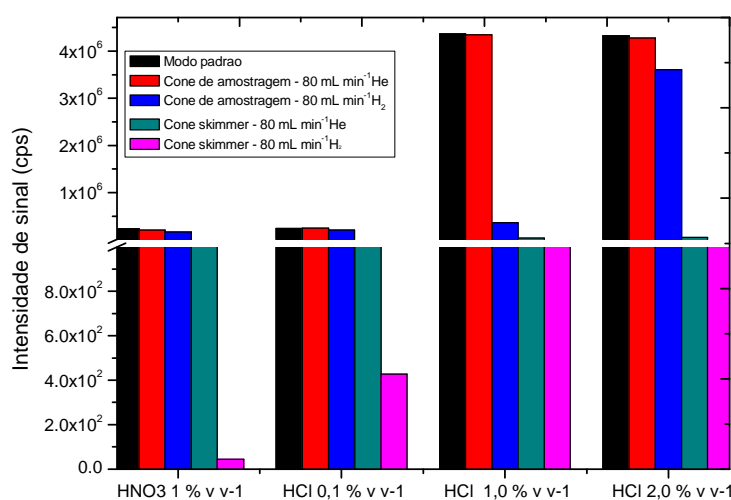


FIGURA 1.5.2.3. Efeito da introdução de H₂ e He (80 mL min⁻¹) através dos cones de amostragem e skimmer sobre a m/z 75.

Como pode ser observada, as intensidades de sinal para a m/z 75 quando H₂ ou He foram introduzidos no cone de amostragem é praticamente a mesma obtida no modo padrão. Entretanto, quando os gases foram introduzidos no cone skimmer as intensidades de sinal na m/z 75 foram acentuadamente reduzidas.

Experimentos adicionais foram realizados introduzindo vazões mais elevadas de gases no cone de amostragem. Os resultados apontaram que somente sob vazões acima de 1000 mL min⁻¹ de H₂, as interferências poliatômicas foram reduzidas

(Figuras 1.5.2.4 e 1.5.2.5). Porém, essa característica não é atrativa, considerando que o cone skimmer promoveu redução de interferência sob menores vazões (80 mL min⁻¹).

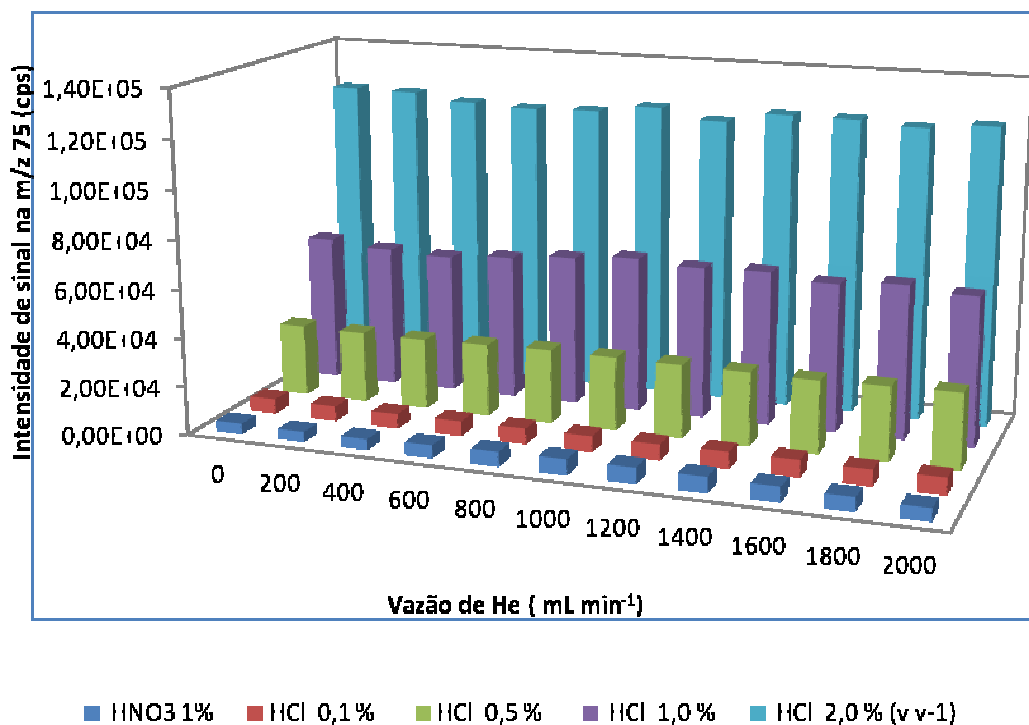


FIGURA 1.5.2.4. Efeito do gás He introduzido no cone de amostragem sobre a intensidade de sinal para diferentes soluções de HCl na m/z 75.

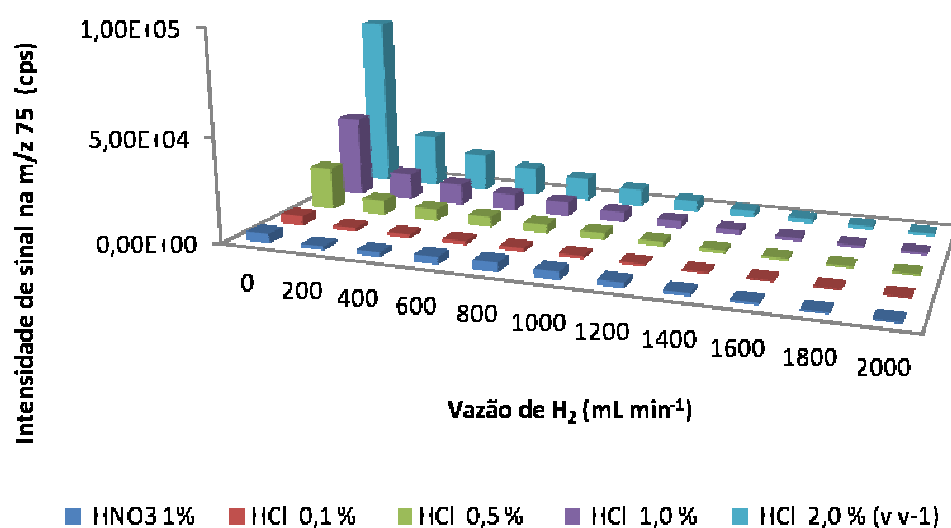


FIGURA 1.5.2.5. Efeito do gás H₂ introduzido no cone de amostragem sobre a intensidade de sinal para diferentes soluções de HCl na m/z 75.

Diante desses resultados foi realizado um estudo mais criterioso, ou seja, com diversas vazões (0, 20, 40, 60 e 80 mL min⁻¹) de H₂ ou He introduzidos no cone skimmer para redução de interferentes nas determinações de As e Se. Foram realizados cálculos de concentração equivalente ao sinal fundo (BEC – Background equivalent concentration), que é definido como a concentração de analito que produz sinal equivalente à intensidade do sinal de fundo no isótopo medido. As equações abaixo foram usadas para o cálculo de BEC⁴⁹:

$$BEC = \frac{C_{Sr}}{SBR}$$

Onde C_{Sr} é a concentração da solução multi-elementar de referência (10 µg L⁻¹ As e Se 5 µg L⁻¹); SBR é a relação entre o sinal analítico e o sinal de fundo, sendo I_{Sr} a intensidade do sinal da solução multi-elementar de referência e I_{Br} a intensidade de sinal do branco. A Tabela 5 apresenta os valores de BEC obtidos para soluções de 10 µg L⁻¹ de As e 5 µg L⁻¹ introduzindo os gases H₂ ou He no cone skimmer.

TABELA 1.5.2.1. Concentrações equivalentes aos sinais de fundo (BEC) obtidas para soluções de 10 ng mL⁻¹ e 5 ng mL⁻¹ em 2,0 % v v⁻¹ de HCl.

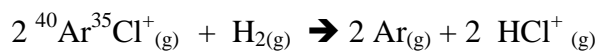
Isótopos	BEC (µg L ⁻¹)					BEC (µg L ⁻¹)				
	H ₂ (mL min ⁻¹)					He (mL min ⁻¹)				
	0	20	40	60	80	0	20	40	60	80
⁷⁵ As ⁺	19,87	5,59	2,60	1,45	1,07	22,37	15,30	9,33	5,80	4,03
⁷⁶ Se ⁺	42,3	15,0	2,6	0,37	0,03	112,17	0,94	0,28	1,46	13,80
⁷⁷ Se ⁺	Nd	40,49	7,89	1,80	0,27	17,62	1,63	0,96	1,69	4,36
⁷⁸ Se ⁺	1,07	0,49	0,27	0,60	0,02	1,68	0,71	0,23	0,77	2,04
⁸⁰ Se ⁺	Nd	40,2	23,97	4,00	1,53	Nd	Nd	Nd	1,78	24,74
⁸² Se ⁺	2,03	6,59	7,47	6,94	6,22	0,23	1,63	1,27	1,55	2,26

Nd = não determinado – Intensidade de sinal superior a 10⁸ cps.

Os menores valores de concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) foram obtidos para As e Se com o uso da CRI (80 mL min⁻¹ de H₂). Os melhores BEC's foram obtidos usando o gás H₂, exceto para o isótopo ⁸²Se⁺ o qual apresentou menor valor de BEC usando o gás He. Esse fato ocorre porque o uso do gás hidrogênio favorece a formação do interferente poliatômico ⁴⁰Ar₂¹H₂⁺. Porém, pode ser concluído que o gás H₂ é mais efetivo que o gás He na redução de interferentes.

As reduções dos interferentes poliatômicos ocorrem devido às condições do plasma existentes na zona da interface que ainda tem alta densidade de elétrons e temperatura. Conseqüentemente, processos reacionais e colisionais são favorecidos antes dos interferentes e analitos serem extraídos pelas lentes iônicas.

O uso do gás hidrogênio pode promover as seguintes reações que ajudam na redução dos interferentes:



Vazões do gás H_2 acima de 60 mL min^{-1} introduzidas através do cone skimmer reduziram os interferentes espectrais presentes nas m/z dos isótopos As e Se. A melhor condição encontrada baseada no compromisso entre redução de interferente e sensibilidade foi de 80 mL min^{-1} de H_2 .

Embora a CRI minimize as interferências espectrais, a introdução dos gases diminui os sinais analíticos para os isótopos do As e Se. As perdas nos sinais analíticos foram maiores que 90% para todos os isótopos investigados quando vazões acima de 60 mL min^{-1} foram introduzidas no cone skimmer da CRI (Figuras 1.5.2.6 e 1.5.2.7).

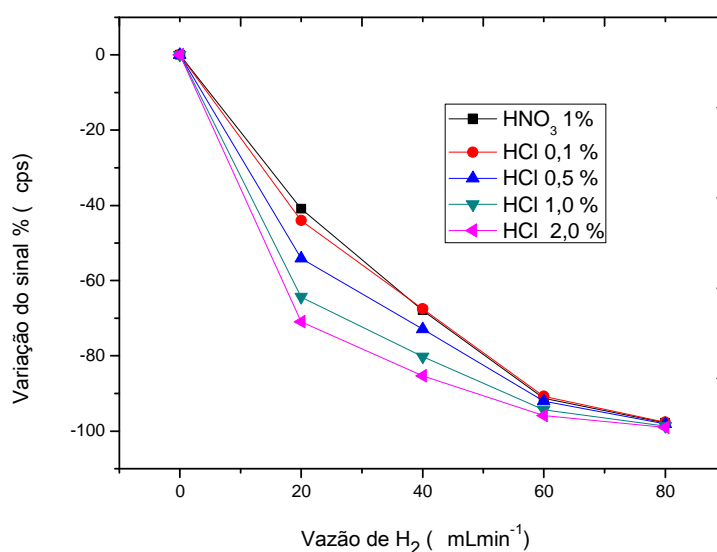


FIGURA 1.5.2.6. Efeito do gás H_2 introduzido no cone skimmer sobre o sinal analítico de solução $10 \mu\text{g L}^{-1}$ As.

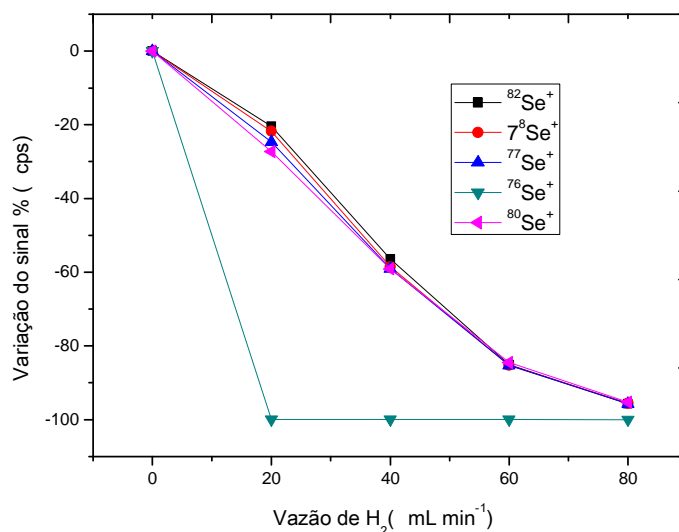


FIGURA 1.5.2.7. Efeito do gás H₂ introduzido no cone skimmer sobre o sinal analítico de solução 5 µg L⁻¹ Se.

Essas perdas de sinal analítico podem ser causadas por processos colisionais entre os isótopos do As e Se e os gases. Esses processos podem provocar a desfocalização dos íons dos analitos e/ou geração de novas espécies levando à perda de sensibilidade.

Cotta e Enzweiler relataram que a introdução de uma mistura dos gases H₂ e He (4 mL min⁻¹) reduziu os processos de interferentes, porém a intensidade do sinal do analito foi afetada de forma severa.⁴⁰ Chen *et al.*, também observaram que a introdução dos gases He e H₂ causou perdas significativas na intensidade do sinal de espécies de As (As³⁺ e As⁵⁺).⁴³

1.5.3 - Efeito do CFA-C sobre a intensidade de sinal de As e Se

Pettine *et al.* demonstraram que fontes de carbono aumentam a ionização de elementos que possuem elevada energia de ionização. Baseado nesse dado e motivado pela diminuição das intensidades de sinal causada pela CRI, investigou-se o

efeito de soluções de CFA-C sobre a sensibilidade analítica. Soluções contendo várias concentrações de CFA-C (5; 7,5; 10 e 12,5 % v v⁻¹) e 10 e 5 ng mL⁻¹ de As e Se, foram estudadas e as m/z 75, 77, 78 e 82 foram monitoradas (Figura 1.5.3.1).⁵⁰

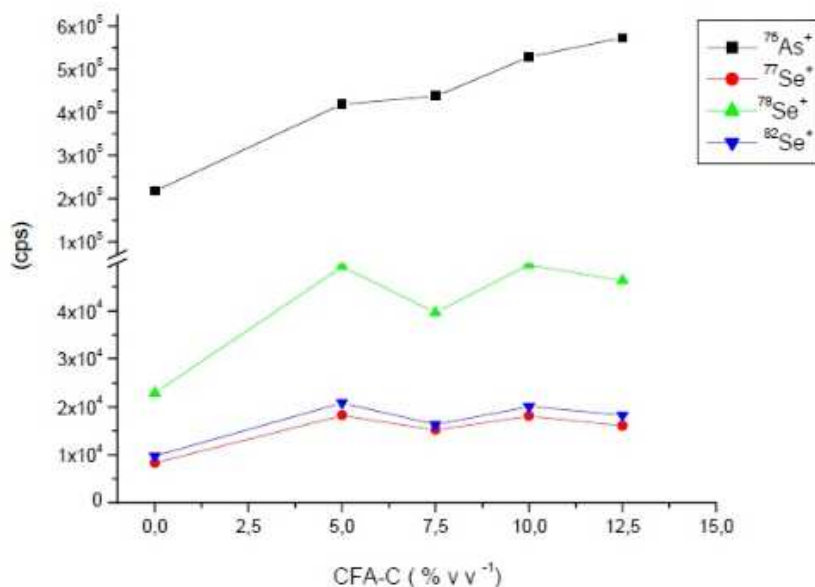


FIGURA 1.5.3.1. Efeito da concentração de CFA-C sobre as intensidades de sinal dos isótopos de As e Se.

As intensidades de sinal variaram cerca de duas vezes e o ganho máximo foi alcançado com solução 10% CFA-C v v⁻¹. Portanto, experimentos posteriores foram realizados empregando soluções preparadas nessa concentração de CFA-C. Os sinais analíticos obtidos para soluções preparadas em meio contendo 10% CFA-C v v⁻¹ foram 212, 50 e 33% superiores aos sinais obtidos para soluções sem CFA-C para os isótopos ⁷⁵As⁺, ⁷⁸Se⁺ e ⁸²Se⁺. Os experimentos foram realizados introduzindo diferentes vazões de H₂ no cone skimmer (Figura 1.5.3.2).

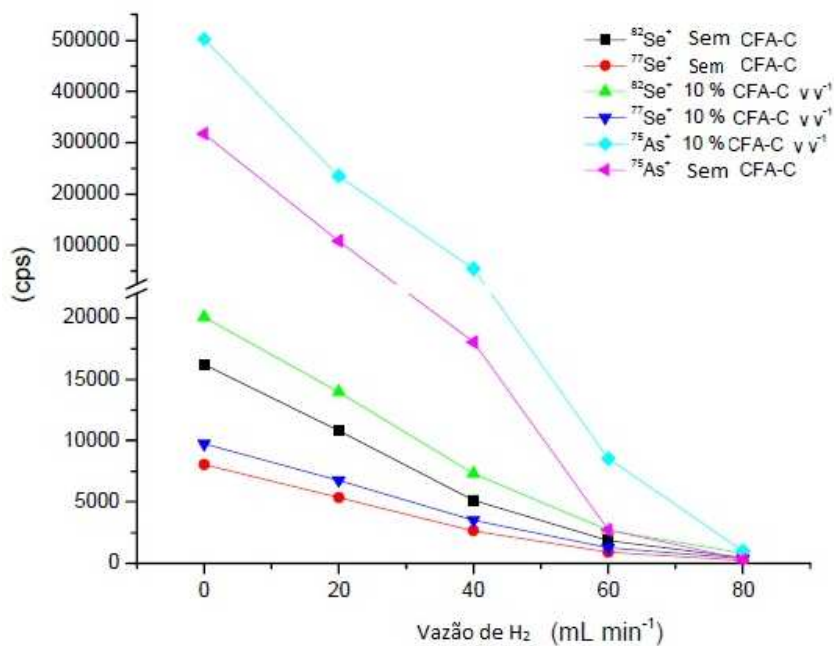


FIGURA 1.5.3.2. Sinais analíticos para As e Se em soluções preparadas com e sem 10 % de CFA-C.

Pettine *et al.* sugeriram que o aumento na ionização de elementos pouco ionizados no plasma, como o As e Se, ocorre devido a reações de transferência de carga:⁵⁰



Ao analisar a Figura 1.5.3.2, pode-se concluir que esse reagente pode atenuar as perdas de sinais causadas pela CRI e, conseqüentemente, contribuir para a obtenção de melhores limites de detecção. Os limites de detecção (LOD – limit of detection) foram calculados segundo as recomendações da IUPAC e usando a concentração equivalente no sinal de fundo conforme a equação:

$$LOD = \frac{3 \times BEC \times R.S.D}{100}$$

onde o RSD é o desvio padrão relativo para 10 medidas da solução de branco.

As medidas para determinação do LOD foram realizadas introduzindo 80 mL min⁻¹ do gás H₂ no cone skimmer usando soluções 10 ng mL⁻¹ As e 5 ng mL⁻¹ Se em soluções contendo 2% v v⁻¹ HCl e 10 % v v⁻¹ CFA-C. As Tabelas 1.5.3.1 e 1.5.3.2 apresentam os limites de detecção para os elementos As e Se, obtidos com e sem CFA-C. Dados obtidos sem o uso da CRI também são apresentados.

TABELA 1.5.3.1 Limites de detecção (ng mL⁻¹) para As para diferentes soluções com e sem CFA-C.

Solução	Vazão do gás H ₂ (mL min ⁻¹)			
	Sem CFA-C		Com CFA-C	
	Modo padrão	80	Modo padrão	80
1 % v v ⁻¹ HNO ₃	0,12	0,029	0,0041	0,080
0,1 % v v ⁻¹ HCl	0,028	0,037	0,0061	0,081
0,5 % v v ⁻¹ HCl	0,34	0,020	0,049	0,053
1,0 % v v ⁻¹ HCl	0,18	0,027	0,051	0,084
2,0 % v v ⁻¹ HCl	0,56	0,019	0,15	0,096

TABELA 1.5.3.2 Limites de detecção (ng mL^{-1}) para Se em meio de 2% v v^{-1} HCl com e sem CFA-C.

Isótopo	Vazão do gás H_2 (mL min^{-1})			
	Sem CFA-C		Com CFA-C	
	Modo padrão	80	Modo padrão	80
$^{76}\text{Se}^+$	Nd	0,35	Nd	0,18
$^{77}\text{Se}^+$	18,2	1,29	0,60	0,31
$^{78}\text{Se}^+$	1,86	0,30	1,27	0,14
$^{80}\text{Se}^+$	Nd	0,97	Nd	0,18
$^{82}\text{Se}^+$	0,78	3,65	3,05	0,18

Nd - não determinado

Pode-se observar que os melhores limites de detecção para o elemento As, considerando a condição com maior concentração de cloreto ($\text{HCl } 2\% \text{ v v}^{-1}$) foi obtida sem a adição de CFA-C nas soluções. Porém, para o elemento Se, os menores LOD's foram obtidos com uso do CFA-C e da CRI. Isso pode ser explicado pelo fato da baixa ionização do elemento Se (32%), portanto uma fonte de carbono tem efeito benéfico considerando-se o efeito de transferência de carga. Assim como pelo fato dos isótopos do Se sofrerem sobreposição dos isótopos do Ar proveniente do plasma, o que torna imprescindível o uso de uma ferramenta para atenuação da interferência.

O carbono além de favorecer a ionização do As e Se também forma espécies poliatômicas com o cloreto ($^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^+$), o que pode atenuar a formação do interferente $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$. As Figuras 1.5.3.3 e 1.5.3.4 apresentam espectros de fundo obtidos sem e com CFA-C, evidenciando a formação da espécie $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^+$. Outro fator que pode comprovar a formação desse íon poliatômico é a energia de dissociação (E_d)

de ambas as espécies. A espécie $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^+$ possui $E_d = 6,84$ eV e a espécie $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ possui $E_d = 1,75$ eV, considerando esses valores pode-se afirmar que o íon poliatômico $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^+$ é mais estável.

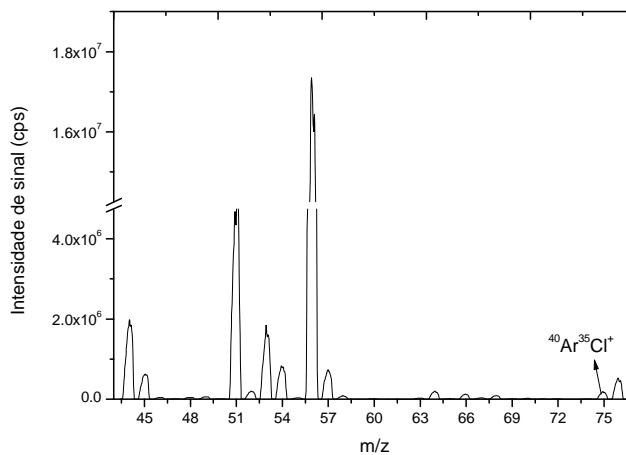


FIGURA 1.5.3.3. Espectro de fundo para a solução 2% v v⁻¹ HCl.

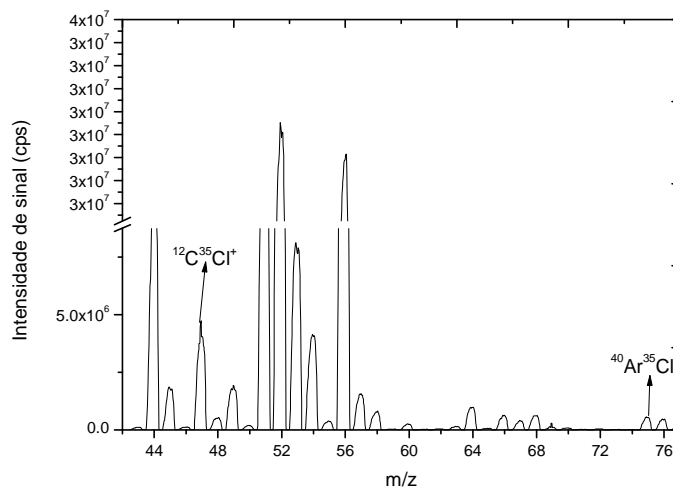


FIGURA 1.5.3.4. Espectro de fundo para a solução contendo 2% v v⁻¹ HCl e 10% v v⁻¹ CFA-C.

Contudo, para o elemento Se os melhores LODs foram obtidos com CFA-C e o uso de CRI (80 mL min⁻¹). Provavelmente se faz necessário o uso da CRI considerando que o principal interferente para todos os isótopos do Se é o íon ⁴⁰Ar⁺ cuja abundância natural é elevada e além disso é a espécie predominante no plasma de argônio.

Nos estudos realizados utilizando CFA-C foram observados a formação de um resíduo amarelo no tubo interno da tocha de quartzo. Porém esse resíduo foi facilmente removido por uma solução de HNO₃ 10% (v v⁻¹).

O uso do reagente CFA-C como fonte de carbono pode ser recomendado quando um aumento na sensibilidade se faz necessário ou quando a preparação de amostras é realizada em meio alcalino.^{51,52}

1.5.4 - Estudo sobre formação das espécies: CoO, FeOH, GeH e AsO

Após os estudos para minimização dos principais processos de interferências isobáricas sobre As e os isótopos de Se, foram realizados estudos para verificar a contribuição de outros possíveis interferentes sobre a m/z 75 com e sem a utilização da CRI.

Para o estudo sobre a formação da espécie ⁵⁹Co¹⁶O⁺ foi monitorada a m/z 75 para observar se a espécie era formada na presença de oxigênio proveniente do ar atmosférico e/ou soluções aquosas. Nesse estudo a solução monitorada não continha As. A Figura 1.5.4.1 apresenta o comportamento dos íons Co em meio de oxigênio.

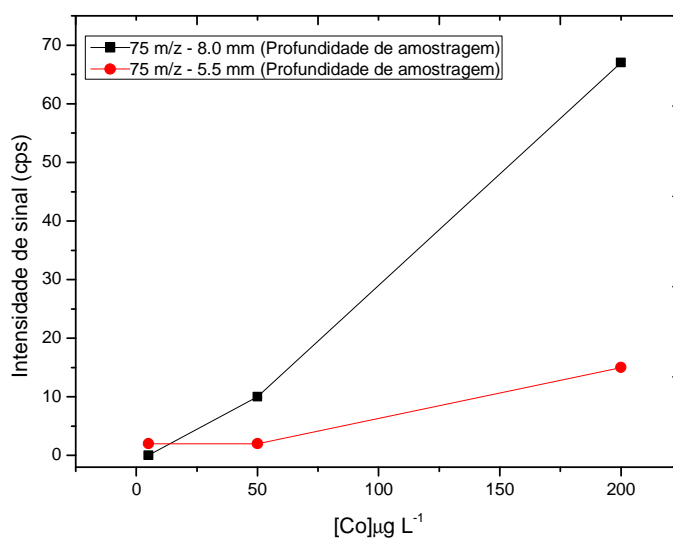


FIGURA 1.5.4.1. Formação da espécie $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ (m /z 75) em diferentes profundidades de amostragem.

Pode-se observar pelas intensidades de sinal que em condições normais de operação do equipamento, ou seja, somente com o oxigênio proveniente do ar atmosférico e de soluções, não ocorre a formação da espécie $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ mesmo na presença de elevadas concentrações de Co. Nas duas condições de profundidade de amostragem estudadas as intensidades de sinais foram baixas quando comparadas à intensidade de sinal, por exemplo, para uma solução de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (aproximadamente 10^5 cps). Esse estudo demonstra que nas condições de operação padrão do equipamento Varian-820MS a formação dessa espécie não é favorecida.

Também foi realizado um estudo introduzindo oxigênio de grau analítico diretamente no plasma a fim de verificar a presença da espécie $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$. Mesmo introduzindo cerca de 25 mL min^{-1} de oxigênio no plasma não foi verificado a formação do óxido de cobalto. Também não foi verificado corrosão nos cones de Ni utilizados para o estudo.

A formação das espécies $^{56}\text{Fe}^{18}\text{OH}^+$ e $^{58}\text{Fe}^{16}\text{OH}^+$ foram monitoradas pela intensidade de sinal na m/z 75 como mostra a Figura 1.5.4.2. A intensidade de sinal de $10\ \mu\text{g L}^{-1}$ de As também foi mostrada para comparação dos sinais.

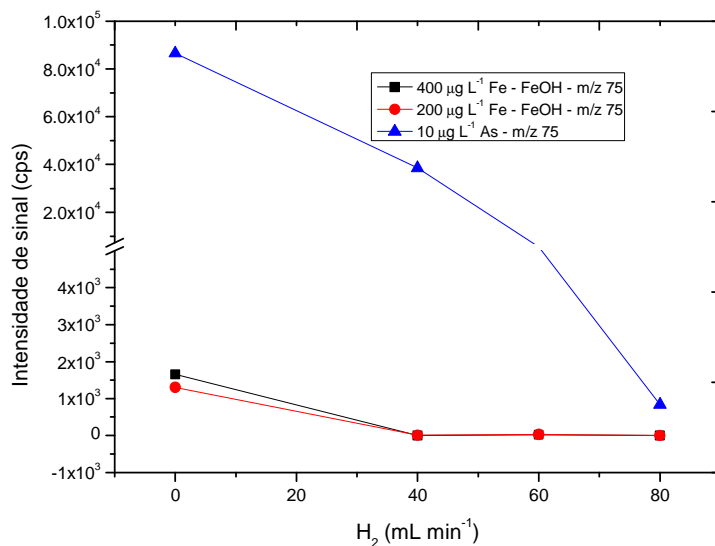


FIGURA 1.5.4.2. Monitoramento da m/z 75 na presença de Fe e introdução de H_2 através do cone skimmer.

Pode-se observar que as possíveis espécies originadas pelo Fe, O e H apresentam intensidades de sinal significativas quando comparadas ao sinal de $10\ \mu\text{g L}^{-1}$ sem o uso da CRI. A introdução do gás H_2 foi utilizada para verificar se o gás favorecia a formação da espécie poliatômica. Contudo, constatou que esse processo não ocorreu, pois à medida que se aumentou a vazão de gás o sinal na m/z 75 diminuiu. Ficou evidenciado que para uma amostra com teores acima de $200\ \text{mg L}^{-1}$ de Fe, o uso de ferramentas para reduzir possível interferência da espécie FeOH^+ se faz necessário. Duffaily *et al.* observaram a formação da espécie FeOH^+ e sua interferência (contribuição positiva) nos resultados obtidos na análise de As em produtos alimentícios. Os autores citaram que o uso do gás H_2 favoreceu a formação da espécie interferente e que uma otimização cuidadosa de parâmetros, tais como a

voltagem aplicada nos cilindros do hexapolo e a vazão do gás de nebulização é necessária.⁵³

O elemento Ge é comumente utilizado como padrão interno nas determinações de As por ICP-MS devido sua m/z e energia de ionização próxima a desse elemento. Portanto, um estudo que verifique a possibilidade de formação da espécie $^{74}\text{Ge}^1\text{H}^+$ quando o gás H_2 é introduzido no cone skimmer se faz necessário (Figura 1.5.4.3).

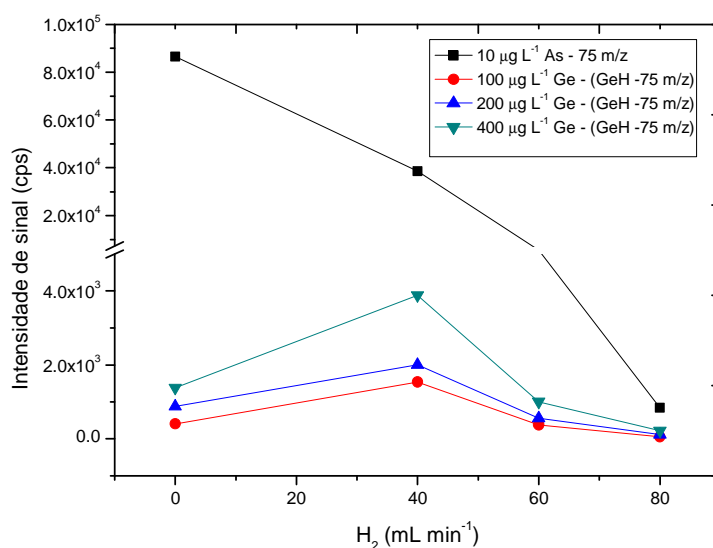


FIGURA 1.5.4.3. Monitoramento da m/z 75 na presença de Ge e introdução de H_2 através do cone skimmer.

O estudo sobre a formação da espécie mostrou que mesmo o Ge em concentrações elevadas ($400 \mu\text{g L}^{-1}$) e sem o uso da CRI, apresentou um sinal significativo quando comparado com o sinal de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de As. Porém, com introdução de gás H_2 na interface de reação e colisão a formação da espécie $^{74}\text{GeH}^+$ não foi favorecida quando a condição (80 mL min^{-1} de H_2) escolhida para atenuação de interferentes foi usada. Porém, pode-se observar que quando a vazão de 40 mL min^{-1} foi utilizada, ligeiro aumento no sinal foi observado. Essa ocorrência pode ser

explicada pelo fato de que essa vazão pode ser a ideal para favorecer a formação dessa espécie ($^{74}\text{Ge}^1\text{H}^+$).

Dados na literatura^{54,55} evidenciaram que uma alternativa para determinar As (m/z 75) em ICP-MS seria introduzir o gás oxigênio para formar a espécie AsO (m/z 91) cuja m/z não possui interferência espectral. Estudos foram realizados utilizando como fonte de oxigênio o ar atmosférico e soluções aquosas (Figura 1.5.4.4) e em outro estudo introduziu-se o gás oxigênio no gás auxiliar do plasma.

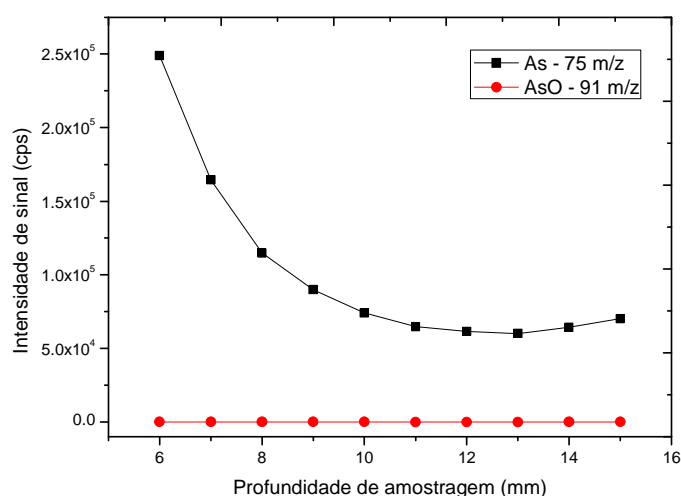


FIGURA 1.5.4.4. Monitoramento da m/z 91 em relação a m/z 75 em diferentes profundidades de amostragem sem introdução do gás oxigênio.

Pode ser observado no gráfico que independentemente da profundidade de amostragem não houve a formação da espécie AsO^+ na presença somente do oxigênio proveniente do ar atmosférico e das soluções.

O mesmo comportamento foi verificado quando o gás oxigênio foi introduzido diretamente no plasma. O monitoramento da m/z 91 foi realizado com a introdução de 12,7 e de 25 mL min⁻¹ de O_2 . Uma possível explicação para a não formação da espécie AsO^+ seria devido às condições de pressão e o local onde o gás é

introduzido. Na literatura o gás O₂ é introduzido em celas pressurizadas localizadas entre o quadrupolo e o sistema de lentes. No experimento realizado o gás O₂ foi introduzido no plasma sob pressão atmosférica.

1.5.5 - Aplicações

1.5.5.1- Materiais de referência certificados

Para avaliar a exatidão do procedimento desenvolvido, os elementos As e Se foram determinados em dois materiais de referência certificados utilizando a introdução de 80 mL min⁻¹ de H₂ no cone skimmer da CRI. Os resultados são apresentados na Tabela 1.5.5.1.

TABELA 1.5.5.1. Determinação de As e Se (µg g⁻¹, média ± desvio padrão, n=3) em materiais de referência certificados usando CRI-ICP-MS.

Isótopo	Tecido de ostra ^a Modo padrão	Tecido de ostra CRI	Tecido de molusco ^b Modo padrão	Tecido de molusco CRI
⁷⁵ As ⁺	16,2 ± 1,3	17,1 ± 0,7	7,9 ± 0,2	8,1 ± 0,5
⁷⁶ Se ⁺	ND	ND	ND	3,98 ± 0,58
⁷⁷ Se ⁺	3,13 ± 0,64	2,30 ± 0,13	5,05 ± 0,21	3,01 ± 0,40
⁷⁸ Se ⁺	4,02 ± 1,35	2,13 ± 0,13	3,88 ± 0,2	3,74 ± 0,22
⁸⁰ Se ⁺	ND	1,78 ± 0,18	ND	3,49 ± 0,20
⁸² Se ⁺	3,56 ± 0,50	5,84 ± 0,43	4,84 ± 0,20	5,84 ± 0,92

^a Valor certificado Tecido de ostra (µg g⁻¹): As: 14,0 ± 1,20 ; Se: 2,21 ± 0,24

^b Valor certificado Tecido de molusco (µg g⁻¹): As: 6,1 ± 1,2 ; Se: 3,65 ± 0,18

ND – não determinado

Apesar da tendência de ocorrência de erros positivos observada para As, de acordo com o teste-t não pareado todos os teores determinados para o isótopo do As e os isótopos do Se, menos para a determinação de As (modo padrão) em tecido de molusco, são concordantes com os valores certificados com 95% de confiança em ambas as condições estudadas. Os resultados obtidos para As em tecido de molusco pode ser explicado devido às diluições efetuadas. Os digeridos foram diluídos com a finalidade de obter uma solução contendo menos que 0,1% m m⁻¹ de sólidos dissolvidos. Consequentemente, considerando-se o fator de diluição a concentração de cloreto presente no material ficou abaixo da concentração limite para manifestação do interferente espectral ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺. Como discutido anteriormente, uma solução contendo 0,1% v v⁻¹ HCl (ou seja, 4,26 g L⁻¹ de cloreto) já apresenta concentração suficiente para formação do interferente. De acordo com as diluições realizadas, a concentração final de cloreto na solução do digerido era de 6,91 mg L⁻¹. Um efeito similar foi observado por Townsend ⁵⁶ para esse mesmo material. Melhores resultados foram obtidos para os isótopos ⁷⁷Se⁺ e ⁷⁸Se⁺. O valor obtido para o isótopo ⁸²Se⁺ apresenta erro positivo. Isso decorre do efeito anteriormente discutido sobre o favorecimento da formação da espécie interferente ⁴⁰Ar₂¹H₂⁺ quando se introduz H₂.

1.5.5.2. Determinação de Se em água de coco

Selênio foi determinado em três amostras de água de coco utilizando como estratégia de calibração o método das adições de padrão. A calibração externa também foi testada, porém devido a amostra possuir elevadas concentrações de concomitantes (Na, K e Mg) baixas recuperações foram obtidas. As amostras foram acidificadas e centrifugadas antes da leitura no equipamento. Nenhum material particulado ou suspenso foi observado após a centrifugação. A Tabela 1.5.5.2.1 apresenta os resultados obtidos para o elemento Se, determinado em diferentes

amostras e em material de referência certificado de água. Esse material certificado foi selecionado porque contém elevadas concentrações de Na, Ca e Mg tal como ocorre para amostras de água de coco.

TABELA 1.5.5.2.1. Determinação de Se ($\mu\text{g L}^{-1}$, média \pm desvio padrão, $n = 3$) em amostras de água de coco e material de referência certificado.

Amostra	80 mL min ⁻¹ He
Amostra 1	41,0 \pm 1,0
Amostra 2	25,2 \pm 0,6
Amostra 3	44,7 \pm 0,3
Elementos traço em água*	13,2 \pm 1,3

*Teor certificado: 11,97 \pm 0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$

O teste t não pareado foi aplicado e o valor determinado do material de referência certificado está dentro da faixa aceitável. Portanto não há diferença ao nível de confiança de 95% entre o valor certificado e o valor obtido.

Os valores obtidos de Se para as três amostras de água de coco comercial analisadas estão na mesma faixa de concentração encontrada por Aleixo e Nóbrega. Os autores também determinaram Se em amostras de água de coco natural e comercial utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite.⁵⁷

1.6 - Conclusões

A disponibilidade de estratégias capazes de resolver as interferências espectrais que sobrepõem as determinações de As e Se em ICP-MS quadrupolar é imprescindível.

Diante da necessidade de estratégias para redução de interferências isobáricas, a introdução de gases na interface de colisão e reação se mostrou eficiente. A introdução de gás no cone skimmer se mostrou mais eficiente do que a introdução no cone de amostragem. A introdução de H₂ sob vazão de 80 mL min⁻¹ foi eficiente na redução dos efeitos causados pelos interferentes poliatômicos ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺, ⁴⁰Ar³⁶Ar⁺, ⁴⁰Ar³⁸Ar⁺, ⁴⁰Ar⁴⁰Ar⁺ e ⁴⁰Ar₂H₂⁺. Provavelmente os processos reacionais promovidos pelo gás H₂ foram mais eficientes que as colisões promovidas por H₂ ou He. O tempo extremamente curto de permanência dos íons na região entre o cone de amostragem e o skimmer (a velocidade das partículas nessa região é de 9000 km h⁻¹)⁵⁸ pode provocar uma limitação cinética na promoção de processos colisionais e reacionais. Provavelmente os processos reacionais que reduziram os interferentes poliatômicos promoveram mais intensamente esses efeitos após o cone do skimmer.

A interface de colisão e reação é uma tecnologia que apresenta uma configuração mais simples do que as tecnologias baseadas em células com multipolos. Além disso, a CRI utiliza apenas os gases H₂ e He, não utilizando gases corrosivos como a amônia.

Assim como outras tecnologias de colisão e/ou reação, o uso da CRI promove perdas no sinal analítico, porém isso não impede que determinações em nível de traços sejam realizadas.

2 - Capítulo 2. Avaliação e correção de efeito de matriz na determinação de As e Se por ICP OES

2.1 – Introdução

Técnicas com plasma acoplado indutivamente tem grande aceitação na química analítica principalmente devido à relativa facilidade de manuseio dos equipamentos, capacidade de análises multielementares e alta sensibilidade para alguns elementos.⁵⁹ Apesar do reconhecido potencial da espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e da espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), e apesar da enorme evolução instrumental observada nos últimos anos, a introdução de amostras permanece como o “calcanhar de Aquiles” dessas técnicas.⁶⁰

Em um ICP OES a amostra pode ser transportada na forma de gás, sólida ou líquida. A forma mais comumente utilizada é a introdução na forma líquida, onde o líquido é convertido em um aerossol por um nebulizador, sendo as gotas maiores separadas das menores na câmara de nebulização. O aerossol é transportado para o plasma onde sofre os processos de dessolvatação, vaporização, atomização 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 sistema ótico e cujas intensidades são medidas por um sistema de detecção.⁶¹

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. Na geração de hidretos elementos metalóides como As, Sn, Se, Bi, Ge, Pb, Sb, entre outros, formam hidretos voláteis a partir da reação com agentes redutores como o NaBH_4 .^{62,63}

Os nebulizadores comumente utilizados em técnicas com ICP são os nebulizadores pneumáticos, pois apresentam características como baixo custo, robustez e fácil manejo. Porém, possuem como limitação a baixa eficiência na geração de aerossol.⁶⁴

Gañán-Calvo desenvolveu duas tecnologias de nebulização denominadas Flow Focusing[®] (FF) e Flow Blurring[®] (FB).⁶⁵ O sistema de nebulização FB[®]MN é um dispositivo de alta eficiência que tem sido usado com sucesso na correção de efeitos de matriz em ICP OES através da calibração em linha (padrão interno e adição de padrão). O mesmo sistema também oferece a possibilidade de geração de espécies voláteis, o que possibilita algumas estratégias como a geração de hidretos e/ou geração de espécies voláteis por outros tipos de reações químicas.⁶⁶

Portanto, buscou-se investigar a aplicabilidade do multinebulizador FB[®]MN em corrigir efeitos de matriz, reduzir interferências através das metodologias de calibração em linha e através de processos ocorrendo diretamente na câmara de nebulização.

2.2 - Objetivos

O objetivo desta parte do trabalho de tese foi utilizar o sistema FB[®]MN para corrigir efeitos de matriz e reduzir interferências aplicando estratégias de calibração em linha e promovendo processos diretamente na câmara de nebulização. Neste sentido avaliou-se a formação de espécies voláteis na câmara de nebulização para determinação de arsênio e selênio por ICP OES.

2.3 - Revisão Bibliográfica

2.3.1 - Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente: aspectos gerais

A espectroscopia se refere à interação entre a radiação e a matéria. A espectrometria está baseada na medida das intensidades de radiação utilizando dispositivos ópticos e eletrônicos, sendo que a espectrometria de emissão atômica é uma subdivisão da espectroscopia atômica.⁶⁷

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) surgiu na década de 60 e atualmente o plasma é a principal fonte de excitação utilizada em espectrometria analítica.^{8,9}

O princípio da ICP OES é a transição eletrônica de um nível de maior energia para outro de menor energia, ou seja, na emissão espontânea de radiação por um átomo ou íon excitado quando retorna ao estado fundamental. A radiação emitida é aproveitada para fins analíticos para identificação e quantificação de elementos. Cada elemento emite radiação em comprimentos de onda específicos, sendo a intensidade de radiação emitida proporcional à concentração do analito na amostra. As emissões detectadas abrangem as radiações emitidas na região do ultravioleta ao visível, geralmente na faixa de 160 a 800 nm.^{59,67}

Um equipamento de ICP OES é basicamente composto por um sistema de introdução de amostra (nebulizador e câmara de nebulização), tocha de quartzo, gerador de rádio-frequência, sistema óptico e detector (fotomultiplicador ou detector do estado sólido).⁶⁸

Ao ser introduzida em um ICP OES a amostra líquida é transportada em direção ao plasma na forma de aerossol. No plasma ocorrem os processos de dessolvatação, vaporização, atomização, excitação e ionização. Os átomos e íons excitados na fonte de plasma emitem radiação que se propaga em direção ao sistema

óptico. Ao entrar no sistema óptico a radiação é separada e os múltiplos comprimentos de onda atingem o(s) detector (es) de forma simultânea ou sequencial.^{67,68}

Essa técnica instrumental é amplamente usada em análise química devido sua característica multielementar, elevada frequência analítica e capacidade para determinações simultâneas ou sequenciais. Entretanto, um ICP OES pode apresentar limitações para a determinação de elementos traço, pois a sensibilidade e a exatidão podem ser afetadas pelo sistema de introdução de amostra, matriz e interferentes espectrais.

2.3.2 - ICP OES: Sistema de introdução de amostra

Em um ICP OES a amostra pode ser transportada na forma de gás, sólida ou líquida. Sistemas de cromatografia líquida ou gasosa, vaporizador eletrotérmico, laser, gerador de hidretos dentre outros, podem ser acoplados ao plasma para introduzir amostras em diferentes estados físicos.

A alternativa mais usual para introduzir amostras sólidas em um plasma é pela conversão da mesma em uma solução em meio ácido diluído. O trabalho com soluções é favorecido porque o analito se encontra homogeneamente distribuído no meio e soluções de calibração são facilmente preparadas.

Em um sistema de introdução para líquidos, a solução é bombeada para o nebulizador que gerará um aerossol gás-líquido. O aerossol formado é carregado para a câmara de nebulização pelo gás de nebulização, que normalmente é um fluxo de argônio sob vazão controlada. Na câmara de nebulização as gotas do aerossol são gradualmente rompidas e separadas, sendo que as menores são transportadas em direção ao plasma e as maiores descartadas para o dreno. No plasma ocorre o processo de dessolvatação, i.e. a conversão das gotículas do aerossol para o estado sólido. Em seguida, a amostra passa do estado sólido para o estado gasoso. As espécies químicas

geradas no estado gasoso são atomizadas, ionizadas e excitadas. Os átomos e íons excitados decaem emitindo radiação em múltiplos comprimentos de onda.⁶²

O desempenho do ICP OES é criticamente dependente da eficiência do sistema de introdução de amostra. Um sistema de introdução ideal deveria transportar a amostra de forma eficiente independentemente do tipo de amostra ou de sua quantidade, apresentar repetibilidade a curto e longo prazo, baixo efeito de memória e ser adaptável a qualquer tipo de técnica analítica.⁶²

Vários sistemas de introdução de amostra ainda apresentam algumas desvantagens, tais como elevado consumo de amostra, baixa eficiência de transporte e entupimento para matrizes com alto conteúdo de sais. Apesar da enorme evolução instrumental observada nos últimos anos, o sistema de introdução de amostras ainda permanece como o calcanhar de Aquiles das técnicas espectroanalíticas.⁶⁰

Atualmente não existe nenhum sistema de introdução de amostra ideal, porém diversos estudos continuam sendo realizados para alcançar o melhor desempenho. Mermet mencionou que apesar do elevado crescimento no uso de ICP OES em análises de rotina, o sistema de introdução de amostra, i.e. a eficiência no transporte, deveria ser melhorada.⁶⁹

2.3.3 - Nebulizadores

A forma mais comum para introdução de amostras líquidas no plasma é através do aerossol gerado por um nebulizador. Esse aerossol é um conjunto de gotas líquidas dispersas em um gás.

As características do aerossol são de extrema importância para bons resultados analíticos. Parâmetros como tamanho e distribuição de gotas, quantidade de analito e solvente transportados ao plasma são fundamentais para a análise. Quanto menor o tamanho de uma gota, maior sua velocidade e superfície, características que facilitam os processos no plasma como a dessolvatação. Consequentemente tem-se um

maior número de gotas selecionadas pela câmara de nebulização chegando ao plasma (maior quantidade de analito) o que provoca um aumento da sensibilidade.^{64,68}

É desejável que um aerossol transporte de forma eficiente o analito ao plasma, sem transportar elevada quantidade de solvente, possua tamanho de gotas pequenas e finas, seja monodisperso, tenha velocidade constante e não modifique as propriedades do plasma (temperatura e densidade eletrônica). A geometria e as dimensões do nebulizador são determinantes na característica do aerossol gerado.⁶⁴

Diversos são os modelos de nebulizadores disponíveis atualmente. Eles são classificados de acordo com o tipo de energia que é utilizada para geração do aerossol. Dentre eles estão os nebulizadores pneumáticos (energia cinética) e os ultrassônicos (acústica).⁵⁹ Nesta tese serão discutidos apenas alguns modelos existentes.

2.3.3.1 - Nebulizadores pneumáticos

A nebulização pneumática gera o aerossol através da transferência de energia cinética entre um fluxo de gás em alta velocidade e uma superfície líquida. O fluxo gasoso ocasiona perturbações (ondas na superfície) ao interagir com a superfície líquida. Essas ondas crescem, até que acabam se rompendo formando as gotas que compõem o aerossol.^{64, 67,68}

Os nebulizadores pneumáticos apresentam baixa eficiência na geração de aerossol, geração de gotas polidispersas e com diâmetros acima de 100 μm . As limitações citadas podem ser explicadas pelo fato de que o nebulizador pneumático foi desenvolvido para a técnica de espectrometria de absorção atômica e, posteriormente, adaptado para técnicas com ICP. Apesar das limitações, esse tipo de nebulizador é frequentemente utilizado, pois os processos de formação do aerossol são amplamente conhecidos, o nebulizador é de fácil manuseio e robusto.⁶⁴

A nebulização pneumática apresenta vários tipos de geometrias: a concêntrica, de fluxo cruzado, nebulizador para altas concentrações de sais e nebulizador de fluxo paralelo.

2.3.3.1.1 - Nebulizador pneumático concêntrico

Em espectrometria atômica com ICP o nebulizador pneumático concêntrico é um dos mais utilizados devido sua robustez, simplicidade, facilidade de manejo e custo relativamente baixo. Esse tipo de nebulizador é composto por uma única peça de vidro que contém uma entrada para líquido, entrada para o gás de nebulização, capilar da amostra e orifício de saída do aerossol.^{64,67}

Na nebulização pneumática concêntrica a condução da corrente gasosa em relação à superfície líquida é concêntrica, a interação entre ambas é tangencial e sua geometria é anular.⁶⁴

Atualmente existem vários modelos de nebulizadores pneumáticos concêntricos que são comercializados principalmente pela Meinhard e pela Glass Expansion. Os modelos da Meinhard são de vidro monolítico ou de quartzo, denominados de Tipo A, C, K ou CK. Possuem diferenças em relação ao comprimento do capilar da amostra e formato do orifício de saída. O diâmetro do capilar da amostra varia de 250 a 320 μm , as vazões de líquido de 1 a 3 mL min^{-1} , vazão de gás de 0,7 a 1 L min^{-1} e pressão de 1,4 a 2,8 bar. Existem também os micronebulizadores fabricados pela Meinhard, que apresentam como característica o menor consumo de amostra. Esses micronebulizadores operam sob uma vazão de líquido de 100 a 300 $\mu\text{L min}^{-1}$ e pressões que variam de 6 a 11 bar.⁷⁰

Os nebulizadores fornecidos pela Glass Expansion possuem fabricação e desenho do capilar interno de amostra diferente dos modelos convencionais. São feitos de vidro e trabalham com vazão de amostra de 1 a 3 mL min^{-1} , vazão de gás de 0,7 a 1

L min⁻¹ e pressão de 1,4 a 2,8 bar. Os principais modelos fabricados são o Conikal (C), o SeaSpray (SS), o Slurry (S), o PoliCon (PC) e o OpalMist PFA (PFA). Esses modelos se diferenciam pelo tamanho do capilar interno de amostra.⁷¹

2.3.3.1.2 - Nebulizador pneumático de fluxo cruzado

Na nebulização de fluxo cruzado a saída da corrente de gás está posicionada perpendicularmente à saída da corrente líquida. O ajuste da distância e posição dos capilares de amostra e de gás pode melhorar a qualidade do aerossol produzido. Esse tipo de nebulizador é menos susceptível a entupimentos e mais robusto que o concêntrico, porém produz aerossol com gotas mais grossas e maiores, levando a limites de detecção mais alto que os obtidos pelo concêntrico.^{64,68}

Zachariadis e Kapsimali desenvolveram um procedimento para determinação direta de metais em xarope usando um nebulizador de fluxo cruzado, pois esse nebulizador possibilitou menor diluição da amostra.⁷²

2.3.3.1.3 - Nebulizador pneumático para soluções com altos teores de sais

O primeiro nebulizador para soluções com elevada concentração de sal foi patenteado por Babington em 1969. Esse nebulizador é composto por uma esfera de vidro oca, no qual existe um orifício para saída do gás e a amostra é depositada sobre a esfera por um capilar. A formação do aerossol ocorre quando a amostra líquida depositada na esfera flui em direção ao feixe de gás em alta velocidade. Nesse modelo de nebulizador se faz necessário a utilização de uma bomba peristáltica, pois o efeito Venturi não ocorre. Como a amostra não é transportada por capilares estreitos, soluções salinas, viscosas e suspensões podem ser introduzidas nesse nebulizador. Entretanto elevadas vazões de amostra são necessárias para produção de aerossol.
64,67,68

Após o nebulizador Babington outros modelos de nebulizadores para altos teores salinos foram desenvolvidos. Todos esses nebulizadores são baseados no modelo de Babington, sendo a única diferença a maneira que a amostra e gás são transportados até formarem o aerossol. O modelo com ranhura em V (V-groove) é o mais comumente usado em análises de soluções com elevados teores de sólidos dissolvidos e até mesmo material particulado. O corpo do nebulizador pode ser de plástico ou vidro, no qual existem duas fendas posicionadas em forma de V, com orifício de saída cada uma. O orifício superior é o da amostra que flui até encontrar com o fluxo de gás e gerar o aerossol. Wang *et al.*, utilizaram um nebulizador com ranhura em V para análise de suspensão por ICP OES.⁷³

2.3.3.1.4 - Nebulizador pneumático “de fluxo paralelo” – parallel path nebulizer (PPN)

O processo de geração do aerossol ocorre quando os fluxos de gás e líquido se encontram. Os fluxos de gás e líquido estão paralelamente posicionados e próximos o que gera a instabilidade na superfície do líquido. Os nebulizadores pneumáticos de fluxo paralelo apresentam como principal característica a ampla faixa de vazão de amostra que pode ser trabalhada. Essa faixa varia de 0,01 mL min⁻¹ a 3,0 mL min⁻¹, por isso alguns nebulizadores são denominados de micronebulizadores de fluxo paralelo. Esses nebulizadores são comercializados pela Burgener Research Inc., que fornece vários modelos sendo o MiraMist e o AriMist os mais populares. O maior inconveniente é a alta pressão necessária para produção do aerossol, pois quanto menor a vazão líquida aspirada pelo nebulizador maior a pressão requerida. Esses nebulizadores trabalham em pressões acima de 6 bar.⁷⁴

Geralmente os nebulizadores de fluxo paralelo são empregados para o interfaceamento de técnicas como eletroforese capilar e cromatografia líquida com ICPOES e ICP-MS. Yanes e Miller-Ihli avaliaram um micronebulizador de fluxo

paralelo como interface entre técnica de microseparação e ICP-MS. OS autores relataram que desempenho razoável pode ser obtido usando o nebulizador de fluxo paralelo com CE-ICP-MS e μ HPLC-ICP-MS.⁷⁵

2.3.3.2 - Nebulizadores ultrassônicos

O nebulizador ultrassônico gera o aerossol aplicando energia acústica. Se ondas de ultrassom (200-1000 kHz) passam pela superfície do líquido, ondas de rarefação e compressão rompem a superfície do líquido e um aerossol contendo gotas finas é formado. O nebulizador ultrassônico apresenta melhor eficiência de transferência do que o nebulizador pneumático. Como maior quantidade de solvente pode ser transferida para o plasma o uso de câmara de dessolvatação se faz necessário, o que aumenta o custo em relação ao nebulizador pneumático. Com o uso desse nebulizador, melhores limites de detecção são obtidos quando comparados ao nebulizador pneumático.^{60,61}

Bentlin e Pozebon compararam o desempenho de um nebulizador ultrassônico e um concêntrico na determinação de lantanídeos em amostra ambiental. Menores limites de detecção e melhor precisão e exatidão foram obtidos com o nebulizador ultrassônico.⁷⁶

2.3.3.3 - Tecnologias Flow Focusing e Flow Blurring

Os primeiros nebulizadores foram desenvolvidos para a espectrometria de absorção atômica com chama. Portanto, os nebulizadores atuais utilizados em técnicas com ICP são provenientes de modelos modificados. Vários ajustes foram realizados ao longo das décadas, principalmente em relação à vazão do gás de nebulização e da amostra.

Dentre as novas tecnologias que surgiram na área de introdução de amostra encontram-se o desenvolvimento dos nebulizadores pneumáticos *Flow Focusing*[®] e *Flow Blurring*[®].⁶⁵

A tecnologia *Flow Focusing*[®] é considerada uma nebulização pneumática, pois o aerossol é formado a partir da interação entre a corrente gasosa e líquida, porém os processos de formação são diferentes (baseada no fenômeno de microfocalização capilar). O nebulizador *Flow Focusing*[®] possui um fino capilar de amostra, o qual se encontra alinhado com o orifício de saída que é construído sobre uma fina lâmina. O processo de nebulização do nebulizador *Flow Focusing*[®] se baseia na formação de uma microveia estacionária no núcleo de uma corrente laminar de um fluido focalizante altamente acelerado. No processo de nebulização a amostra é bombeada para o nebulizador através de uma bomba peristáltica (ausência do efeito Venturi) alcançando o capilar. Ao sair do capilar o líquido é focalizado por um fluxo de gás, formando uma microveia, que atravessa o orifício sem tocá-lo. Essa microveia permanece constante durante um tempo até que o capilar se rompa. O mecanismo de nebulização *Flow Focusing*[®] possibilita que determinadas características do aerossol gerado sejam controlados por parâmetros, tais como as vazões de líquido e de gás.⁷⁷

Almagro *et al.*, caracterizaram e compararam o novo nebulizador pneumático *Flow Focusing*[®] com outros cinco micronebulizadores. Aerossol primário e terciário transporte de analito, de solvente e parâmetros de desempenho foram obtidos usando o *Flow Focusing*[®] e os micronebulizadores em espectrometria de emissão óptica com plasma. Os autores concluíram que o nebulizador *Flow Focusing*[®] (FF) produz aerossóis primários com diâmetros menores e mais finos que os outros micronebulizadores testados. Trabalhando com as mesmas vazões de líquido e gás, o FF produziu sensibilidade, precisão e exatidão similares ao nebulizador de alta eficiência (high efficiency nebulizer - HEN) e melhores resultados que os nebulizadores MicroMist, Ari Mist e MiraMist.⁷⁸ Os mesmos autores avaliaram o nebulizador FF para introdução de soluções contendo elevados teores de sais. Os

autores concluíram que o nebulizador FF é capaz de trabalhar com soluções contendo até $3\% \text{ m v}^{-1}$ de sal por longos períodos sem perder a estabilidade ou deteriorar-se. Essa característica decorre da geometria especial do nebulizador FF, o qual trabalha com as relações entre a distância do capilar da amostra e o orifício de saída (H) e o diâmetro do orifício de saída (D).⁷⁹

Kovachev *et al.* desenvolveram e caracterizaram um sistema de multinebulização *Flow Focusing* (FFMNS). Os experimentos foram realizados empregando o multinebulizador e câmaras de nebulização com geometrias especiais em técnicas com ICP. O desempenho do sistema de introdução de amostra foi comparado com um sistema convencional considerando-se parâmetros analíticos como limite de detecção e precisão. Os autores relataram a alta eficiência do protótipo do FFMNS®.⁸⁰

Matusiewicz *et al.* também avaliaram o desempenho de vários nebulizadores para aplicação em espectrometria de emissão com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES). Os autores relataram que os limites de detecção obtidos pelo FF® foram melhores que os obtidos para os demais nebulizadores estudados.⁸¹

A partir da tecnologia FF® foi desenvolvida na Universidad de Sevilla a tecnologia *Flow Blurring*® (FB). Atualmente a Empresa de Engenharia Ingeniatics Tecnologías S.L. detém a licença exclusiva para fabricação e exportação. Nessa tecnologia a interação entre o líquido e o gás é de alta eficiência. A diferença entre a tecnologia FF® e FB® está na geometria dos nebulizadores. A relação entre os parâmetros de distância do capilar da amostra até o orifício de saída, denominado H, e o diâmetro do orifício de saída, denominado (D), define a relação geométrica $\Psi = (\Psi \text{ H/D})$ que determina a transição do princípio de nebulização FF® para FB®. Quando a relação H/D diminui até um valor de 0,2, o fluxo de gás sofre uma bifurcação no capilar do líquido situado na extremidade do nebulizador. Isso 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*[®]. O aerossol produzido pelo nebulizador FB[®] se caracteriza por gotas com diâmetros pequenos, estável e fino. O nebulizador FB[®] é feito de Teflon[®] e sua geometria possibilita o acoplamento a diversas câmaras de nebulização.^{66,82}

Aguirre *et al.* avaliaram métodos de calibração para correção de interferências matriciais empregando a tecnologia *Flow Blurring*[®]. Os autores também avaliaram um nebulizador convencional para comparação com o FB[®]. A tecnologia FB foi avaliada na forma de multinebulização. Dois nebulizadores FB[®] com diferentes ângulos para formação do aerossol foram avaliados.⁶⁶

2.3.4 - Efeito de matriz: ocorrência e correção

Efeitos de matriz podem ser causados pela presença de elementos majoritários, solvente e/ou reagentes em uma amostra, que podem causar supressão ou ampliação da intensidade de sinal do analito em uma análise.

Geralmente elementos facilmente ionizáveis (easily ionized elements - EIEs), aqueles que possuem energia de ionização abaixo de 7 eV (e.g. Na e Ca), e outros constituintes provenientes de ácidos podem causar efeitos de matriz em ICP OES. O efeito de matriz se torna mais pronunciado à medida que a concentração do concomitante aumenta. Porém, alguns estudos mostraram que elementos com potencial de ionização alto também podem provocar efeitos de matriz quando presentes em concentrações elevadas.⁸³

A matriz pode provocar efeitos no plasma, interferindo nos processos que ocorrem com os analitos. Um efeito de matriz pode mudar os parâmetros fundamentais do plasma, isto é, número de elétrons, temperatura do elétron e a distribuição das espécies no plasma.⁸⁴ O processo de nebulização e o transporte do aerossol para o plasma também é afetado pelos efeitos de matriz.

Chan e Chan estudaram os efeitos causados pelos elementos Na, Ca, K e Ba sobre a intensidade de emissão de linhas em ICP OES. Esses autores observaram que a presença de Ca e Ba reduziram a intensidade de emissão de algumas linhas.⁸⁵

A escolha da estratégia de calibração é determinante para redução de efeitos de matriz, pois a calibração está diretamente relacionada com a exatidão e a precisão dos resultados analíticos. Dentre as estratégias de calibração disponíveis, encontram-se a calibração externa, o método das adições de padrão e o uso de padrão interno.⁸⁶

A utilização de calibração externa sem a compatibilização de matriz pode gerar resultados inexatos. Quando a amostra analisada apresenta uma matriz complexa, o uso de compatibilização de matriz se torna necessário. Porém, frequentemente a composição da matriz é desconhecida. O método das adições de padrão corrige efeitos de matriz, mas é moroso tornando-se pouco prático para análises de rotina exceto quando implementado com auxílio de sistemas em fluxo.⁸⁷

Efeitos de matriz podem ser corrigidos quando um padrão interno adequado é usado. O uso do padrão interno em uma análise pode corrigir os erros associados a variações instrumentais e efeitos causados por matriz, melhorando a exatidão e precisão dos resultados.⁸⁸

2.3.5 - Geração de hidretos

A técnica de introdução de amostra em fase gasosa é uma alternativa para suprir algumas limitações existentes na introdução de amostra como a baixa eficiência no transporte do aerossol. A técnica de geração de hidretos proporciona melhores limites de detecção devido à separação do analito e da matriz e ao eficiente transporte do analito para o plasma.⁸⁹

A geração de vapor químico é um procedimento no qual o analito presente em uma amostra líquida é misturado com reagentes que o transformam em uma espécie gasosa. Na geração de hidretos elementos metalóides e metais como As, Sn, Se, Bi, Ge, Pb, Sb, entre outros, formam hidretos voláteis a partir da reação com agentes redutores como o NaBH_4 .^{62,63} A equação genérica abaixo representa simplificada as reações que ocorrem para geração de hidretos:⁸⁹



A técnica de geração de hidretos geralmente é acoplada a outras técnicas como AAS, ICP OES e ICP-MS. Além dos dispositivos comercialmente disponíveis para geração de hidreto, outras alternativas foram propostas na literatura. Pohl *et al.*, desenvolveram um procedimento para determinação de As e Sb usando geração de hidreto com fluxo contínuo acoplado à espectrometria de emissão óptica.⁹⁰

Savio *et al.*, propuseram um procedimento combinando injeção em fluxo e ICP OES. O procedimento foi adequado para a determinação de As, Bi, Sb e Se na forma de hidretos presentes em partículas do ar.⁹¹

Vários autores propuseram a geração direta de hidretos a partir de nebulizadores modificados, como os nebulizadores com ranhura em V, o ultrassônico e o concêntrico.⁹²⁻⁹⁴ Rojas e colaboradores propuseram o uso de um nebulizador de geração direta de hidreto como um sistema de introdução adequado para determinação de As, Sb e Se.⁹⁵

Maldonado *et al.* propuseram um sistema com uma câmara de nebulização modificada e dois nebulizadores de alta eficiência (HEN).⁹⁶ Matusiewicz e colaboradores descreveram o desenvolvimento de um sistema SS-CVG-NEB-MIP-

OES (slurry sampling - chemical vapor generating - pneumatic nebulization - microwave induced plasma - optical emission spectrometry) para determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn, Hg, Ca, Fe, Mg, Mn e Zn.⁹⁷ Os mesmos autores avaliaram o desempenho de um sistema comercial e um sistema com microfluxo contínuo e dois nebulizadores ultrassônicos para determinação de espécies voláteis por MIP OES.⁹⁸

2.4 - Procedimento Experimental

Neste segundo capítulo serão apresentados dois estudos realizados com o multinebulizador FB[®]MN. Os procedimentos descritos foram aplicados para o estudo de correção de efeitos de matriz usando os nebulizadores MicroMist[®] e FB[®]MN e para um estudo de geração de espécies voláteis de As e Se usando o FB[®]MN.

2.4.1 - Materiais e Reagentes

Todos os materiais utilizados durante o desenvolvimento do trabalho foram previamente descontaminados em banho de HNO₃ 10 % v v⁻¹ por 24 h, lavados abundantemente com água destilada e desionizada e secos em capela de fluxo laminar.

Todas as soluções foram preparadas empregando reagentes de grau analítico, água destilada e desionizada. A água desionizada (18, 2 MΩ.com) foi produzida no sistema Mili-Q (Millipore, Billerica, MA, EUA).

Os ácidos nítrico e clorídrico foram usados nos experimentos para acidificar as amostras e para a geração de hidreto (Merck, Darmstadt, Alemanha). Soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ de As, Se, Ge, In e Y (High-Purity Mono Element Standard Solutions (Charleston, Reino Unido) foram utilizadas para preparar soluções diluídas. Sais de nitrato de Na, Ca, K e Mg (Merck) foram usados na preparação da matriz sintética.

Para o estudo de correção de efeito de matriz e introdução de amostra na forma líquida, foram preparadas soluções de concentrações 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mg L⁻¹ de As e Se para obtenção da curva analítica de calibração e soluções contendo 5 mg L⁻¹ de As e Se para os testes de adição e recuperação. Todas essas soluções foram preparadas em meio de 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ de Na, K, Ca, Mg e mistura de todos elementos e 0,14 mol L⁻¹ de HNO₃. Soluções contendo 1 e 5 mg L⁻¹ de Ge, In e Y foram preparadas para otimização do uso do padrão interno.

Foram preparadas soluções contendo 100 µg L⁻¹ de As e Se para os testes de adição e recuperação no estudo de geração de hidretos. Soluções de concentração de 50, 100, 150 e 200 µg L⁻¹ preparadas em meio de 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ de Na, K, Ca, Mg e mistura de todos elementos foram preparadas para obtenção da curva analítica de calibração. Soluções contendo 20 e 100 µg L⁻¹ de Ge, In e Y acidificadas com HCl 3 mol L⁻¹ foram preparadas para otimização do uso do padrão interno. Solução contendo 2,2% m v⁻¹ de NaBH₄ em meio 0,1% m v⁻¹ de hidróxido de potássio e 5% m v⁻¹ de tiouréia foram preparadas diariamente para o estudo de geração de espécies voláteis de As e Se.

2.4.2 - Instrumentação

Todos os experimentos foram realizados utilizando um ICP OES operado no modo axial (Perkin Elmer, Modelo Optima 4300DV, Norwalk, CT, EUA). As condições de operação estão apresentadas na Tabela 2.4.2.1. O sistema de introdução é localizado fora do equipamento fornecendo fácil acesso para modificações. A tocha de quartzo é removível e o injetor é feito de cerâmica.

TABELA 2.4.2.1. Condições de operação do ICP OES.

	Introdução da amostra líquida	Geração de hidretos
Gerador de RF / MHz	40	40
Potência de RF aplicada / kW	1,26	1,35
Vazão do gás do plasma / L min ⁻¹	15	15
Vazão do gás auxiliar / L min ⁻¹	0,2	0,2
Vazão do gás de nebulização / L min ⁻¹	0,6	0,6
Vazão de líquido / mL min ⁻¹	0,30	0,66
Tempo de leitura / ms	10	10
Nebulizador	MicroMist [®] / FB [®] MN	FB [®] MN
Câmara de nebulização	Ciclônica (50 mL)	Ciclônica (50 mL)

Os parâmetros potência de Rf aplicada, vazão de líquido, concentração de NaBH₄, HCl e tiouréia utilizados na geração de hidretos foram otimizados utilizando quimiometria em outro estudo.⁹⁹

2.4.3 - Sistema de introdução de amostra líquida

Um nebulizador disponível comercialmente foi usado com a finalidade de comparar o desempenho do FB[®]MN. O nebulizador selecionado foi o nebulizador pneumático concêntrico MicroMist[®] (Glass Expansion, West Melbourne, Victoria, Austrália). Uma câmara ciclônica com volume de 50 mL (modelo Tracy, Glass Expansion) foi usada para ambos nebulizadores em todos os experimentos. A vazão de líquido foi controlada por uma bomba peristáltica de 4 canais (Perimax 12, Spectec GmbH, Erding, Alemanha). Os resíduos da câmara de nebulização foram removidos pela bomba peristáltica do ICP OES.

2.4.4 - Multinebulizador *Flow Blurring*[®]

O corpo do multinebulizador é uma peça cilíndrica feita de Teflon[®], consequentemente esse multinebulizador apresenta resistência mecânica e química. Existem três capilares para introdução de líquido e um capilar para introdução de gás, o qual é subdividido para os três capilares de entrada de líquido. O multinebulizador apresenta três orifícios de saída de aerossol. A geometria do multinebulizador possibilita fácil acoplamento com qualquer tipo de câmara de nebulização. As Figuras 2.4.4.1a e 2.4.4.1b representam esquematicamente a formação do aerossol através de um orifício do FB[®] MN e uma fotografia do protótipo.

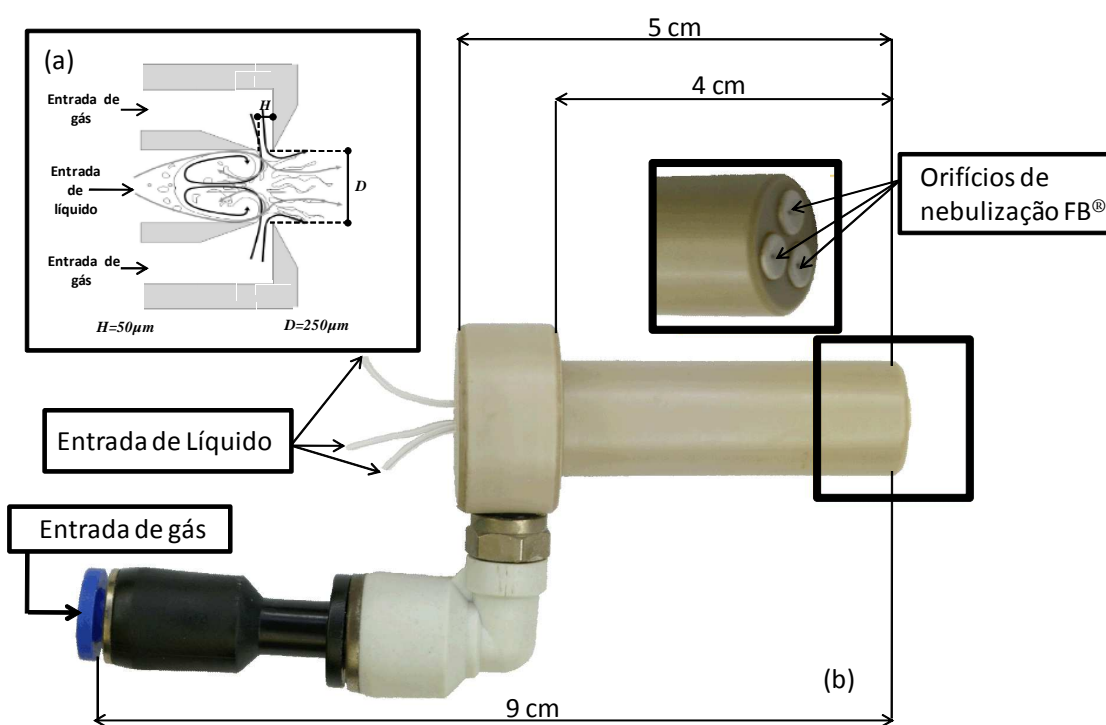


FIGURA 2.4.4.1. Multinebulizador *Flow Blurring*[®]. A) Representação esquemática do orifício do FB[®] MN.⁶⁵ B) Fotografia com as dimensões do FB[®] MN (Cedida por Miguel A. Aguirre, doutorando da Universidad de Alicante).

2.4.5 - Sistemas de geração de hidretos

O sistema de geração de hidretos usado neste trabalho para gerar as espécies voláteis de As e Se foi composto pelo protótipo do multinebulizador anteriormente descrito juntamente com a câmara de nebulização ciclônica. A geometria do FB[®]MN possibilita fácil acoplamento com a câmara de nebulização ciclônica. Alguns ajustes foram feitos usando Teflon[®]. As soluções de NaBH₄, HCl, padrão interno, amostras e/ou soluções de calibração foram aspiradas pelos três capilares do FB[®]MN e então inseridas na câmara de nebulização. Os aerossóis primários gerados por cada orifício do multinebulizador interagem dentro da câmara de nebulização gerando espécies voláteis. O aerossol terciário é transportado para o plasma sem qualquer separação das fases líquidas e gasosas. As Figuras 2.4.5.1 e 2.4.5.2 apresentam um esquema do sistema proposto.

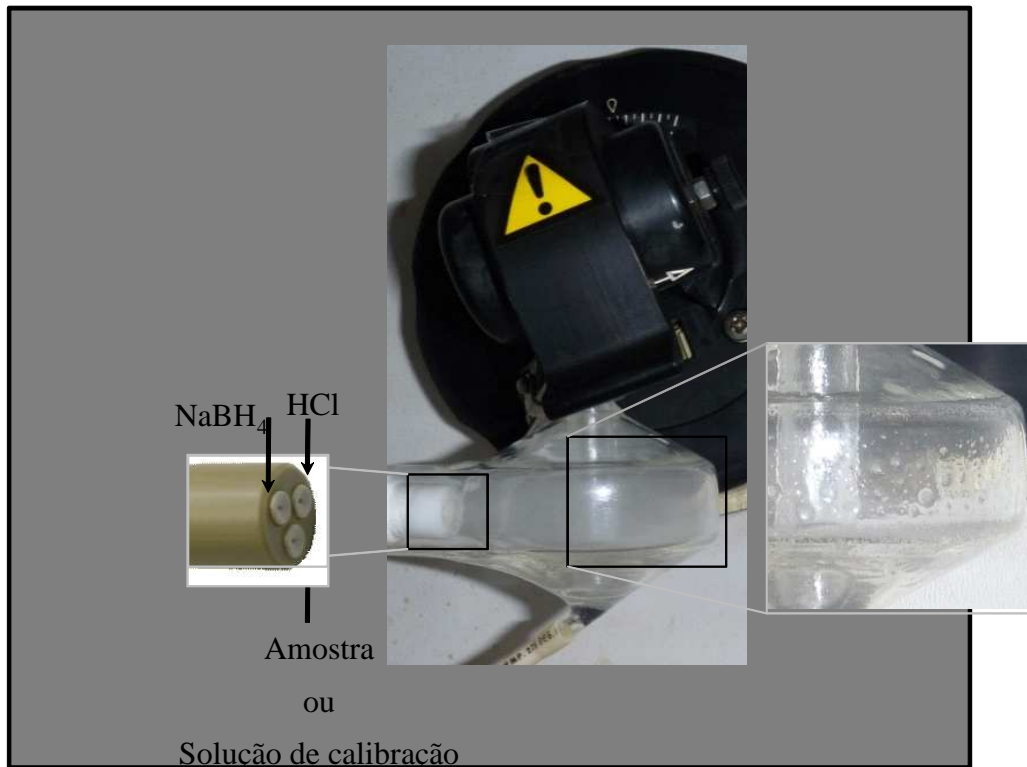


FIGURA 2.4.5.1. Fotografia do FB[®]MN acoplado com a câmara de nebulização ciclônica e imagens do interior da câmara de nebulização (Fotografia cedida por Miguel Ángel Aguirre, doutorando da Universidad de Alicante).

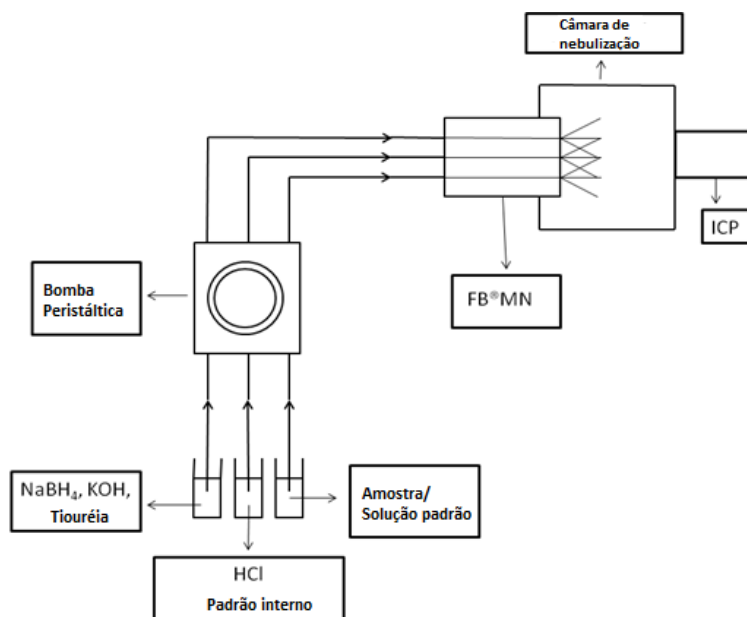


FIGURA 2.4.5.2. Esquema do sistema de geração de hidretos em linha usando o FB[®]MN.

2.4. 6 – Distribuição do tamanho de gota

A distribuição do tamanho de gotas dos aerossóis primários foi medida com um sistema de difração por laser (modelo HELOS, Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Clausthal-Zellerfeld, Alemanha). O diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$) e o diâmetro médio (D_{50}) foram usados para caracterização do tamanho de gotas de ambos aerossóis (MM[®] e FB[®]MN). Os aerossóis primários foram amostrados à 3 mm do orifício de saída do nebulizador ao longo da linha do centro do aerossol. Os dados apresentados são os valores médios de três replicatas para um orifício. As medidas foram realizadas para todos os orifícios do FB[®]MN e todos apresentaram desempenho similar.

2.4.7 - Transporte de amostra e analito

As medidas de transporte de analito e solvente foram realizadas usando métodos diretos.⁸² A medida de transporte de solvente (S_{tot}) foi efetuada a partir da adsorção do aerossol terciário em um tubo em forma de U preenchido com sílica gel durante o período de 10 min. Foram realizadas pesagens do tubo com sílica antes e depois da exposição ao aerossol e então calculou-se o valor de S_{tot} de acordo com a equação:

$$S_{tot} (\mu\text{g s}^{-1}) = \frac{\varepsilon \times Q_l \times \rho_l}{100}$$

Onde ε = eficiência de transporte, Q_l é a vazão de líquido e ρ_l a densidade do líquido.

O transporte de analito (W_{tot}) foi obtido a partir do aerossol terciário coletado por um filtro de 0,3 mm (Gelman Sciences, Ann Arbor, MI, EUA) colocado acima da câmara de nebulização. Uma solução contendo 500 mg L⁻¹ de As e Se foi nebulizada por ambos nebulizadores (FB[®]MN e MM[®]). Coletou-se o aerossol terciário por 10 min no filtro. Em seguida, digeriu-se o filtro com solução 1% v v⁻¹ de HNO₃ sob aquecimento. O volume da solução final foi ajustado para 100 mL em um balão volumétrico. As concentrações de As e Se nas soluções foram determinadas por ICP OES. Os resultados apresentados são a média de três réplicas. Cálculos foram realizados de acordo com a equação abaixo:

$$W_{tot} (\mu\text{g min}^{-1}) = \frac{\varepsilon \times Q_l \times C}{100}$$

sendo C = a concentração de As e Se.

2.4.8 -Estratégias de calibração

Calibração externa e calibração em linha com adição de padrão foram testadas nos experimentos. Na calibração em linha, dois capilares foram utilizados para aspirar a solução padrão ou a amostra e o outro capilar foi empregado para aspiração da solução de padrão interno. A vazão em todos os casos foi igualmente distribuída pelos capilares. Quando a calibração externa foi usada as soluções foram introduzidas de maneira usual. Os experimentos foram realizados com ambos nebulizadores no estudo de correção de interferência (introdução de amostra líquida) e somente para o FB[®]MN no estudo de geração de hidretos.

2.4.9 - Preparo de amostras

- Para estudo de correção de efeito de matriz – introdução de amostra líquida

Digestão da amostra de sedimento foi realizada em forno de micro-ondas com cavidade (CEM, model Mars 5, Matthews, NC, EUA). Para uma massa de aproximadamente 500 mg de amostra (BCR 280 R – sedimento de lado) pesada diretamente nos frascos reacionais, adicionou-se 7 mL de HNO₃ concentrado e 3 mL de H₂O₂ 30 % v v⁻¹. O programa de aquecimento foi realizado em três etapas: (1) 10 min sob 1600 W; (2) 15 min sob 1600 W; (3) 15 min sob ventilação. Depois da digestão, soluções dos digeridos e do branco analítico foram transferidas para frascos graduados e avolumadas para 20 mL com água desionizada.

- Estudo de geração de hidretos

Todas as amostras de alimentos (vísceras, alimento processado, hambúrguer, patê, presunto, comida à base de soja e comida congelada) foram digeridas em forno micro-ondas com cavidade (Milestone, Sorisole, Itália). Uma massa de 250 mg de amostra liofilizada foi inserida dentro de frascos de micro-ondas e, em seguida, adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado. A mistura foi deixada em

aquecimento por 2 h. Após esse procedimento os frascos foram fechados e o rotor inserido na cavidade do forno de micro-ondas. O programa de aquecimento foi realizado em quatro etapas: (1) 3 min sob 95 °C; (2) 15 min sob 165 °C; (3) 5 min sob 190 °C; (4) 15 min sob 190 °C. Foi realizada uma adição de 20 µg L⁻¹ de As e Se em cada digerido para testes de adição e recuperação.

2.5 - Resultados e discussões

2.5.1 - Caracterização dos nebulizadores

2.5.1.1 - Distribuição do tamanho de gotas

Os aerossóis produzidos pelo FB[®]MN e pelo MM[®] foram quantitativamente avaliados. A determinação de tamanho de gota, distribuição de volume, transporte de solvente e transporte de analito foram feitas para ambos nebulizadores. A Figura 2.5.1.1.1 apresenta a distribuição de gotas dos aerossóis aquosos primários gerados por FB[®]MN e MM[®]. A vazão de líquido foi de 0,30 mL min⁻¹ e a vazão de gás de 0,60 L min⁻¹ para ambos nebulizadores.

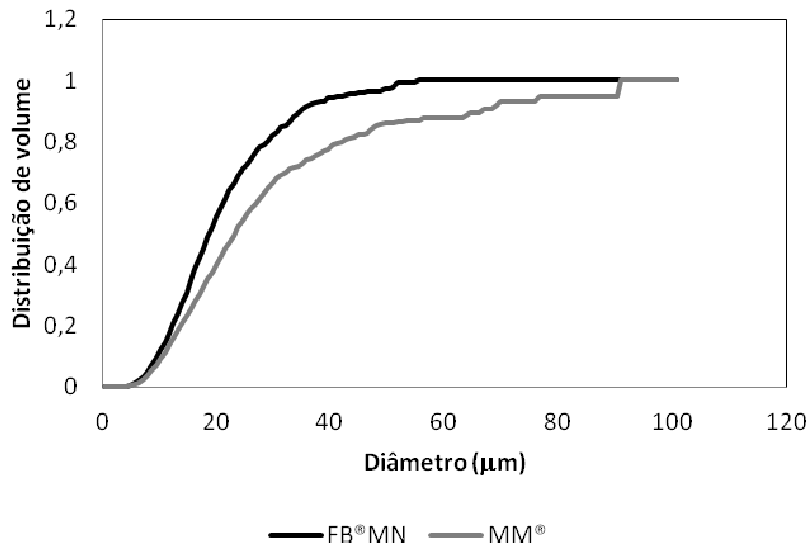


FIGURA 2.5.1.1.1. Distribuição de tamanho de gota: FB[®]MN e MM[®].

A Figura 2.5.1.1.1 ilustra que 90% do volume do aerossol gerado pelo FB[®]MN é formado por gotas com diâmetros menores que 40 µm. Para o nebulizador MM[®] os tamanhos das gotas foram acima de 60 µm. Comparando-se os dados apresentados nessa figura, pode-se concluir que em 100% do volume do aerossol gerado pelo FB[®]MN possui gotas de tamanhos menores que 53 µm e 90 µm para o aerossol gerado pelo MM[®].

Outro importante parâmetro na caracterização do aerossol é o diâmetro de Sauter. O diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$) representa a razão entre o volume total do aerossol e a superfície. Um pequeno valor de $D_{3,2}$ indica a formação de gotas de tamanhos menores.⁸² Os processos de dessolvatação, atomização, ionização e excitação serão mais efetivos para gotas com essa característica.

O parâmetro D_{50} representa que 50% do volume determinado apresenta valor máximo representado pelo valor do diâmetro (D_{50}). A Tabela 2.5.1.2.1 apresenta os valores obtidos para os aerossóis gerados pelo FB[®]MN e MM[®]. Como pode ser visto na Tabela 2.5.1.2.1 quando comparamos os valores dos diâmetros, gotas menores foram geradas pelo FB[®]MN.

2.5.1.2 -Transporte de analito e solvente

Medidas da taxa de transporte de analito e solvente foram realizadas para o aerossol terciário (aerossol que sai da câmara de nebulização em direção ao plasma) por métodos diretos.

A taxa de transporte de solvente (S_{tot}) é definida pela quantidade de solvente que alcança o plasma por unidade de tempo ($\mu\text{g s}^{-1}$) e a taxa de transporte de analito (W_{tot}) é definida pela quantidade de analito que alcança o plasma por unidade de tempo ($\mu\text{g min}^{-1}$). Os valores de S_{tot} e W_{tot} são apresentados na Tabela 2.5.1.2.1. Pode-se observar que o aerossol gerado pelo FB[®]MN transporta maior quantidade de

analito ($1,3 \mu\text{g min}^{-1}$). Uma maior quantidade de analito chegando ao plasma proporciona maior sensibilidade. Assim, pode ser esperado que os processos no plasma serão mais eficientes para esse aerossol.

TABELA 2.5.1.2.1. Parâmetros de caracterização de ambos nebulizadores.

Parâmetro	MM [®]	FB [®] MN
D _{3,2} (μm)	20,4 ± 0,4	16,3 ± 0,3
D ₅₀ (μm)	23,3 ± 0,9	16,8 ± 0,4
Transporte de analito (μg min ⁻¹)	0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1
Transporte de solvente (μg s ⁻¹)	394,9 ± 9,5	455,4 ± 9,6

Também pode ser observado que maior quantidade de solvente alcança o plasma, porém mesmo com essa maior quantidade de solvente atingindo o plasma, nenhuma instabilidade foi verificada.

2.5.2 - Efeito de matriz

Um estudo sobre efeitos de matriz causados por Na, K, Ca e Mg foi realizado. A eficiência da padronização interna foi avaliada quando empregada juntamente com os nebulizadores. Germânio, índio e ítrio foram testados como padrão interno. O desempenho desses elementos como padrão interno foi avaliado usando experimentos de adição e recuperação. A Figura 2.5.2.1 apresenta os valores de recuperação para solução 5 mg L^{-1} de As em meios contendo $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na, Ca, Mg e K usando FB[®]MN e calibração em linha.

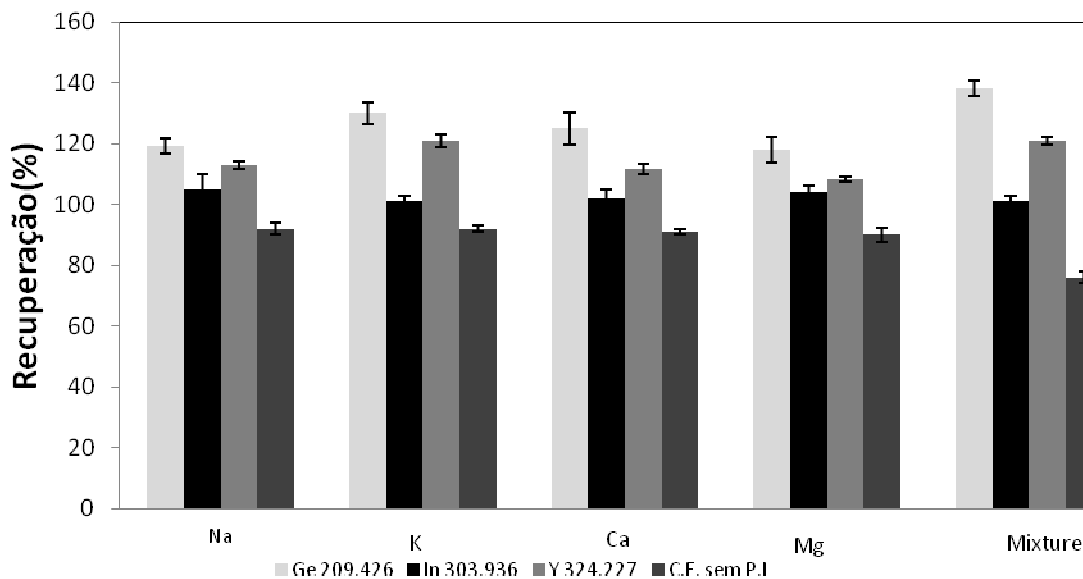


FIGURA 2.5.2.1. Valores de recuperação para 5 mg L^{-1} de As usando Ge, In e Y como padrão interno em solução sintética. Condições: concentração de concomitante – $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, concentração de padrão interno: 1 mg L^{-1} , nebulizador: FB[®]MN.

Nessa figura são apresentados os resultados apenas para uma linha de emissão para cada elemento avaliado, porém várias linhas de emissão foram avaliadas. Como pode ser visto os melhores valores de recuperação e menores valores de desvio padrão foram obtidos quando a linha de emissão In (II) 303,936 nm foi utilizada. A linha de emissão atômica 228,812 nm do As foi usada nesse experimento. O mesmo comportamento foi observado quando 5 mg L^{-1} Se foi avaliado. A solução denominada mistura é composta por uma mistura de todos os concomitantes avaliados (Na, K, Ca e Mg). O mesmo comportamento em relação ao melhor elemento usado como padrão interno foi observado quando o nebulizador MM[®] foi empregado e também para os experimentos com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de concomitantes. As melhores recuperações foram obtidas para a linha de emissão In (II) 303,936 nm. Baseado nesses resultados o elemento In foi selecionado para padrão interno nos próximos experimentos.

Depois de selecionar o melhor elemento como padrão interno, experimentos foram feitos com a finalidade de avaliar as estratégias de calibração analítica e estabelecer a melhor concentração para o In. A Figura 2.5.2.2 apresenta valores de recuperação para 5 mg L^{-1} de As e Se usando diferentes estratégias de calibração e padrão interno em diferentes concentrações (1 e 5 mg L^{-1}). As linhas de emissão apresentadas foram As I $228,812 \text{ nm}$ e Se I $196,026 \text{ nm}$, pois apresentaram melhores recuperações que as demais.

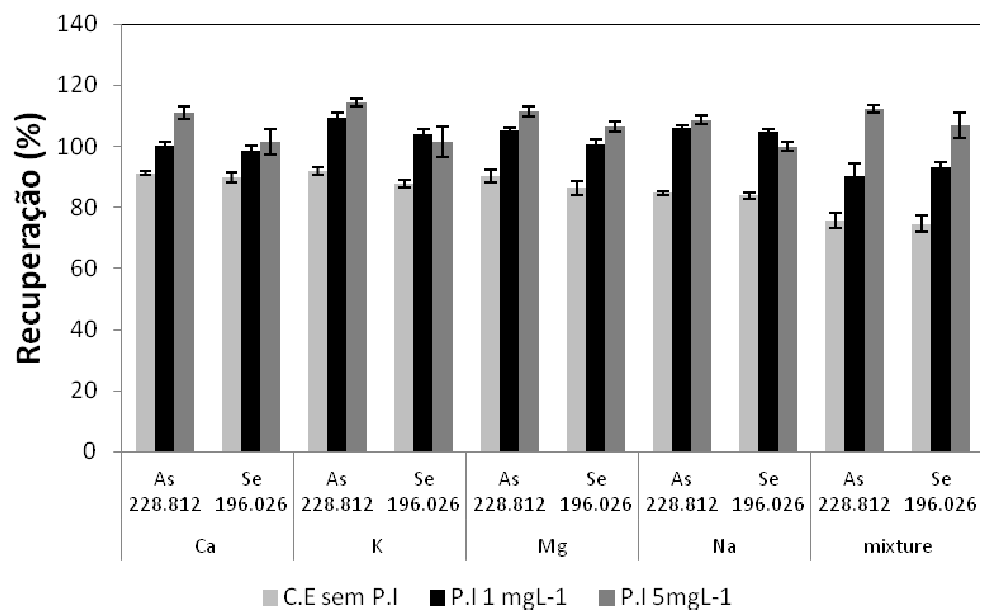


FIGURA 2.5.2.2. Valores de recuperação para 5 mg L^{-1} de As e Se usando calibração externa (C.E) sem padrão interno e padronização interna (P.I) em diferentes meios. Condições: concentração de concomitante – $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, concentração de padrão interno: 1 mg L^{-1} , nebulizador: FB[®]MN.

Analisando os valores obtidos na Figura 2.5.2.2, especialmente para a matriz mais complexa (mistura), recuperações acima de 90% para ambos os elementos foram alcançadas quando foi utilizado calibração em linha e 1 mg L^{-1} do padrão

interno. O mesmo comportamento foi observado quando o nebulizador MM[®] foi utilizado (Figura 2.5.2.3), porém com desvios padrão maiores.

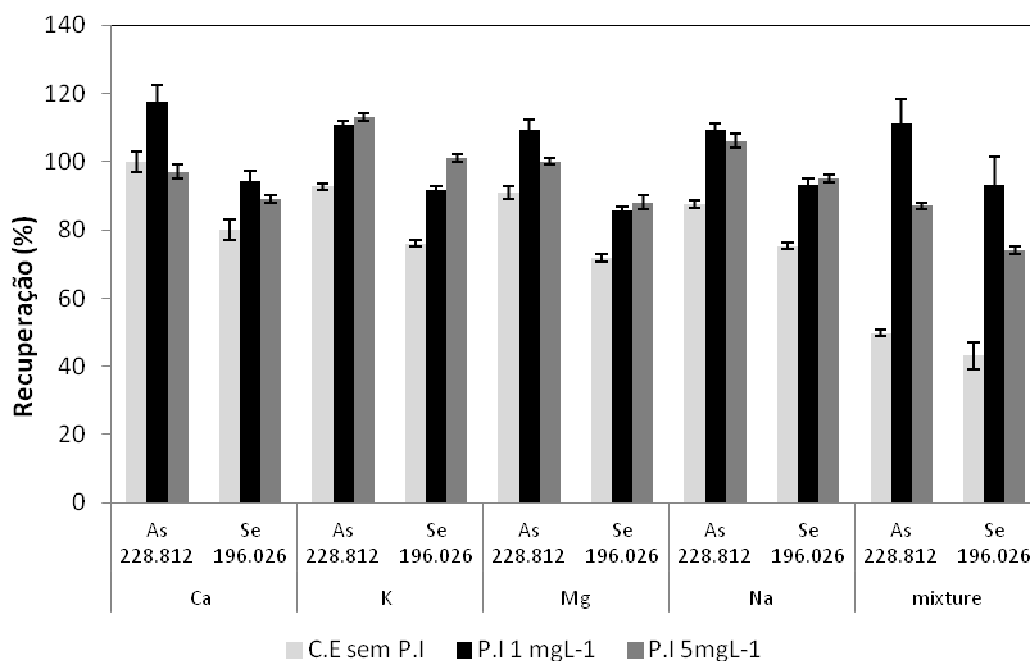


FIGURA 2.5.2.3. Valores de recuperação para 5 mg L⁻¹ de As e Se usando calibração externa (C.E)sem padrão interno e padronização interna (P.I) em diferentes meios. Condições: concentração de concomitante – 0,10 mol L⁻¹, concentração de padrão interno: 1mg L⁻¹, nebulizador: MM[®].

Dentre as combinações estudadas, a que apresentou melhor desempenho para correção de efeito de matriz foi a combinação do padrão interno (1 mg L⁻¹ In) adicionado por calibração em linha usando o FB[®] MN.

Os elementos estudados neste trabalho (Na, Ca, K e Mg) são considerados elementos facilmente ionizáveis (EIEs). Dados na literatura indicam que EIEs podem causar modificações na introdução da amostra e nos processos que ocorrem no plasma. Bauer e Broekaert usaram um sistema com dois nebulizadores denominado de nebulizador de fluxo cruzado “trihedral” (Th-CFN) e o nebulizador de

fluxo cruzado denominado T-Shaped (T-CFN) e padronização interna com a finalidade de reduzir os efeitos de matriz causados por EIEs. Exatidão adequada foi alcançada com o sistema de nebulizadores empregado e padrão interno.¹⁰⁰

Outros autores apontaram que para obtenção de maior exatidão em análises afetadas por efeito de matriz, é necessária a utilização de condições robustas e nebulizadores adequados.¹⁰¹

Considerando o desempenho do FB[®]MN, pode ser concluído que esse nebulizador é adequado para gerar aerossol e corrigir efeitos de matriz.

2.5.3 - Parâmetros analíticos

Os parâmetros analíticos limite de detecção (LOD), coeficientes de correlação (r) e sensibilidade (coeficiente angular) obtidos pelos nebulizadores FB[®]MN e MM[®] estão listados na Tabela 2.5.3.1. Todos os parâmetros foram determinados na mesma condição: vazão de líquido de 0,30 mL min⁻¹ e vazão de gás de 0,60 mL min⁻¹. Os limites de detecção foram obtidos de acordo com as recomendações da IUPAC.

TABELA 2.5.3.1. Parâmetros analíticos obtidos pelos nebulizadores FB[®]MN e MM[®]. (valores médios, n = 3): calibração e linha com padrão interno.

Linha de emissão (nm)	FB [®] MN			MM [®]		
		Sensibilidade	LOD	Sensibilidade	LOD	
	r	(cps L mg ⁻¹)	(µg L ⁻¹)	r	(cps L mg ⁻¹)	µg L ⁻¹)
As 228,812	0,9995	0,3347	60	0,9982	0,1105	70
Se 196,026	0,9996	0,2833	50	0,9991	0,1010	130

As sensibilidades encontradas usando FB[®]MN são melhores do que aquelas usando o MM[®] para todas as linhas de emissão avaliadas. Isso pode ser explicado pela maior quantidade de analito transportada ao plasma demonstrado anteriormente neste estudo. Diferença significativa foi obtida para LOD usando FB[®]MN para Se.

2.5.4 - Aplicações

O elemento As foi determinado em um material de referência certificado, sedimento de lago BCR-280R, o qual foi escolhido por ser uma matriz complexa. O valor certificado de As é $33,4 \pm 2,90 \text{ mg kg}^{-1}$. Maior exatidão foi obtida quando o FB[®]MN foi usado com calibração em linha. Os teores determinados para As foram $32,1 \pm 0,90$ e $38,9 \pm 4,20 \text{ mg kg}^{-1}$, usando os nebulizadores FB[®]MN e MM[®], respectivamente. Selênio não foi determinado, pois nesse material somente o valor de referência é indicado e a concentração é excessivamente baixa ($0,46 \text{ mg kg}^{-1}$) para alcançar adequada exatidão usando o procedimento desenvolvido.

2.5.5 - Geração de hidretos e efeitos de matriz

Conforme previsto, a introdução de As e Se como hidretos gerados diretamente no interior da câmara de nebulização resultou no aumento de sensibilidade de cerca de 20 vezes quando comparado à introdução direta de soluções desses analitos (As e Se) usando FB[®]MN. Esses dados serão posteriormente apresentados.

A formação de hidretos de As e Se foi estudada em meio contendo Na, Ca, Mg e K e todos esses elementos simultaneamente (mistura) para avaliação de efeitos de matriz. Como já discutido anteriormente, esses fatores influenciam no transporte do aerossol, sendo necessário o uso de padronização interna para corrigir efeitos de matriz.⁸⁵

Dos Santos e colaboradores propuseram um procedimento para determinação de As, Se, Hg, Sb e Sn por ICP OES combinando geração de hidretos e padrão interno. Os autores concluíram que um padrão interno foi necessário para determinação de As e Se em sedimento.¹⁰²

Foram avaliados os elementos Ge, In e Y como padrão interno. Todos esses elementos foram testados porque nesse sistema de geração de hidretos não existe um separador gás-líquido, ou seja, todas as espécies geradas alcançam o plasma. Porém, tal como suposto os elementos que não formam hidretos (In e Y), não apresentaram desempenho satisfatório para corrigir os efeitos de matriz. O elemento Ge apresentou melhor desempenho, mostrando que esse elemento reagiu e formou hidretos, representando melhor os processos que ocorrem com As e Se.

Testes de adição e recuperação indicaram que a solução contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ge apresentou melhor desempenho para corrigir o efeito de matriz e melhorar a exatidão. A estratégia de calibração externa foi aplicada para determinação de As e Se e apresentou baixas recuperações para todas as linhas de emissão estudadas. As Figuras 2.5.5.1 e 2.5.5.2 apresentam valores de recuperação para $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de As e Se determinados por geração de hidretos em $0,05$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na, K, Ca, Mg e mistura. Todas as soluções continham $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ge.

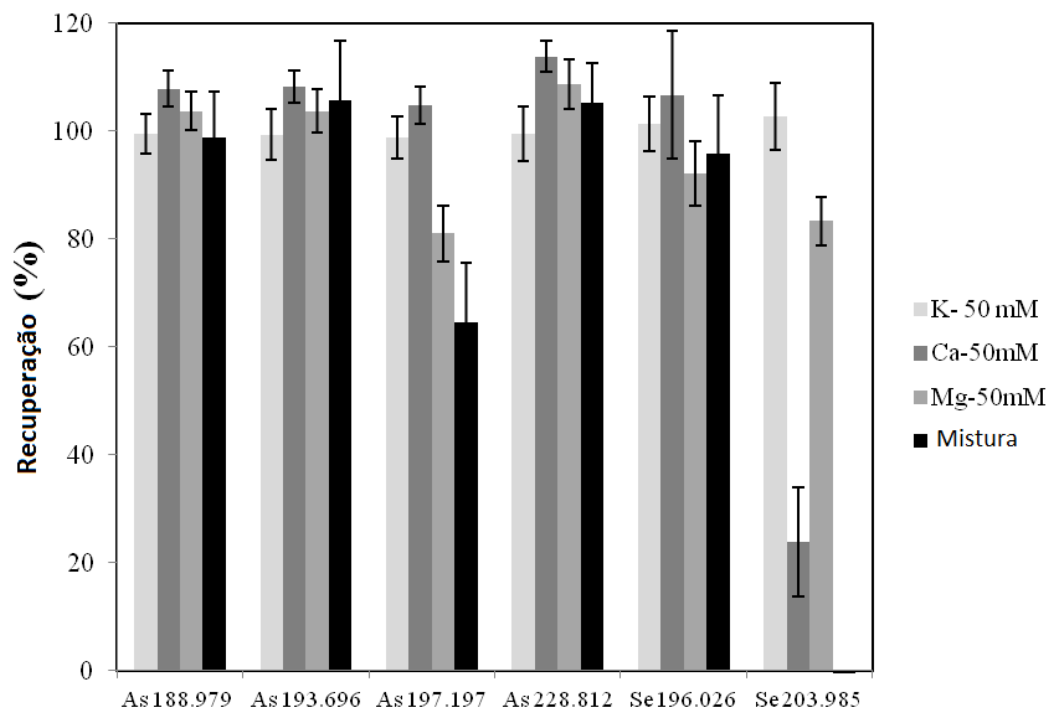


FIGURA 2.5.5.1. Recuperação para hidretos de As e Se em meio de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de K, Ca, Mg e mistura.

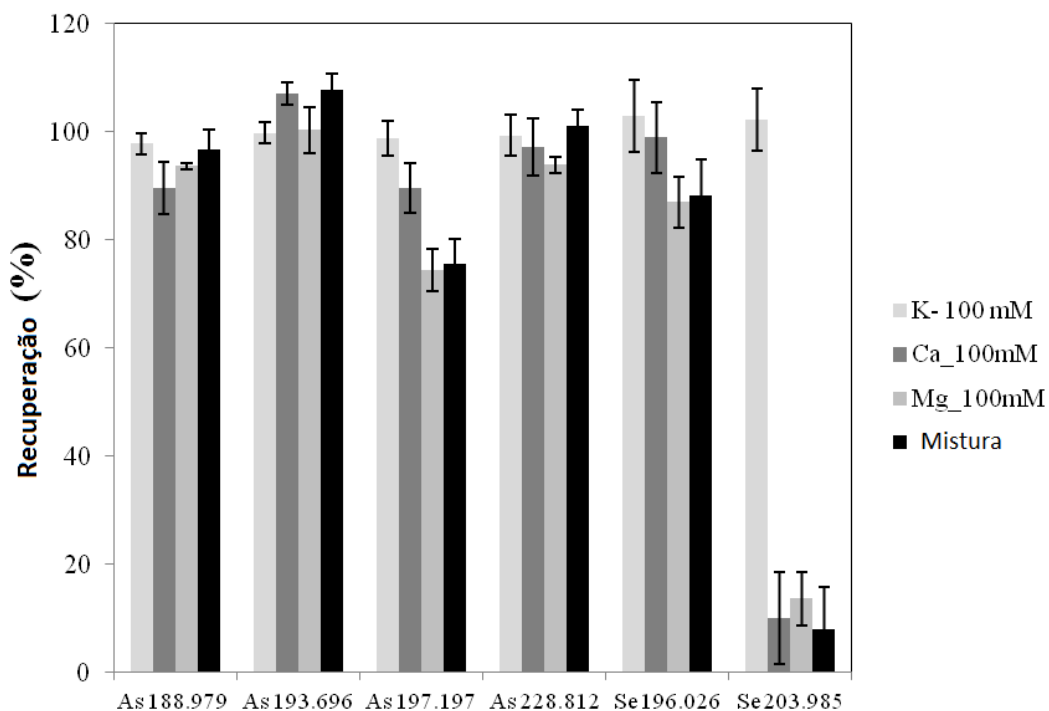


FIGURA 2.5.5.2. Recuperação para hidretos de As e Se em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de K, Ca, Mg e mistura.

Esses dados evidenciam recuperações quantitativas para a maioria das linhas de emissão, porém as linhas de emissão As I 197,197 nm e Se I 203,985 nm somente apresentaram recuperações quantitativas em meio de K.

Os limites de detecção (LOD's) foram calculados usando as recomendações da IUPAC, determinado pelo desvio padrão de 10 medidas consecutivas do branco (Tabela 2.5.5.1). A Tabela 2.5.5.1 apresenta limites de detecção presentes na literatura e aqueles obtidos usando FB[®]MN sem geração de hidretos.

TABELA 2.5.5.1. Limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) para várias técnicas de introdução de amostra.

Linha de emissão (nm)	FB [®] MN ^a	FB [®] MN+HG ^b	[90] ^c	[98] ^d	[103] ^e	[96] ^f
As 188,979	40	2,8	-	-	3	5,3
As 193,696	40	4,7	-	-	-	-
As 197,197	100	5,0	-	-	-	-
As 228,812	60	2,7	18	1,2	-	-
Se 196,026	50	5,8	-	3,3	10	4,9
Se 203,985	120	6,2	-	-	-	-

a: FB[®]MN sem geração de hidretos, $Q_1 = 0,30 \text{ mL min}^{-1}$, b: $Q_1 = 0,67 \text{ mL min}^{-1}$, c: CF-HG-MSP OES, d: sistema com nebulizador ultrassônico, e: Sistema com dois nebulizadores pneumáticos, f: Introdução de usando dois nebulizadores

Pode ser observado que a combinação geração de hidretos e FB[®]MN apresentou melhores LOD's para todas as linhas de emissão de As e Se, ou seja, maior sensibilidade foi alcançada usando a geração de hidretos.

Os limites de detecção obtidos pelo procedimento desenvolvido são tão baixos quanto aqueles obtidos empregando sistemas de introdução de amostra mais complexos como μ -USN-DCS-HG-MIP OES.⁹⁸

Apesar dos baixos LODs obtidos com a geração de hidretos associado ao FB[®]MN, todos os digeridos de amostras de alimentos não continham quantidades detectáveis de As e Se. Assim, adicionou-se aos digeridos $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de As e Se. As recuperações para As foram na faixa de 102 a 114% e para Se de 77 a 107 (Tabela 2.5.5.2).

TABELA 2.5.5.2. Recuperações de As (228,812 nm) e Se (196,026 nm) em digeridos (média \pm desvio padrão, n = 3).

Amostra	Recuperação (%)	
	As	Se
Vísceras	113 \pm 11	107 \pm 5
Comida processada	107 \pm 1	88 \pm 7
Hamburguer	102 \pm 8	82 \pm 4
Comida congelada	113 \pm 2	90 \pm 10
Presunto	111 \pm 1	91 \pm 6
Patê	114 \pm 7	96 \pm 11
Alimento de soja	105 \pm 5	77 \pm 7

As recuperações para Se variaram em uma ampla faixa provavelmente porque a concentração adicionada está próxima ao limite de quantificação obtido para o analito. Uma solução de ácido nítrico diluído (0,014 mol L⁻¹ HNO₃) foi inserida entre as amostras para prevenir a ocorrência de efeito de memória.

2.6 - Conclusões

O aerossol gerado pelo FB[®]MN apresentou melhores propriedades, tais como menor diâmetro de Sauter e D₅₀, que o nebulizador MicroMist[®]. O emprego da calibração em linha usando o FB[®]MN reduziu o tempo de manipulação da amostra, diminuiu o consumo de reagentes e amostra e a aplicação da padronização interna tornou-se simples.

O FB[®]MN é simples, robusto e pode ser facilmente acoplado a qualquer câmara de nebulização disponível comercialmente. Demonstrou-se que a combinação do FB[®]MN e padronização interna melhoraram a exatidão na determinação de As em amostras complexas como sedimento de lago.

O sistema de geração de hidretos proposto usando FB[®]MN é uma alternativa simples e robusta para geração de hidretos sem a necessidade de nenhum aparato comercial para controlar as soluções e separação gás-líquido.

O FB[®]MN é um dispositivo simples para geração de hidretos. Os limites de detecção obtidos para As e Se com o FB[®]MN-HG-ICP-OES são similares aos melhores limites de detecção reportados na literatura. Foi demonstrado que o FB[®]MN é adequado para geração de hidretos de As e Se considerando-se a versatilidade e eficiência no transporte desse novo multinebulizador.

2.7 – Referências Bibliográficas

1. MONTASER, A. *Inductively Coupled plasma Mass Spectrometry*. Wiley-VCH, Nova Iorque, 1998.
2. THOMAS, R. *Practical Guide to ICP-MS: A tutorial for beginners*. 2^a ed, CRC Press, Boca Raton, 2008.
3. JAKUBOWSKI, N. & STUEWER, D. *New Instrumental Developments and Analytical Applications in ICP-MS*. In: Holland, G. & S. D. Tanner, eds., *Plasma Source Mass Spectrometry – Developments and Applications*. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1997.
4. 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**: 205-211, 1998.
5. 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**: 454-470, 2001.

6. ELLIOTT, S.; KNOWLES, M. & KALINITCHENKO, I. "A New Direction in ICP-MS." *Spectroscopy*, **19**: 30-38, 2004.
7. KALINITCHENKO, I.; WANG, -X. W. & STURMAN, B. "Simple and Effective Control of Spectral Overlap Interferences in ICP-MS". *Spectroscopy Special Issues*, Oct., 2008.
8. GREENFIELD, S.; JONES, I. L. L. & C. T. BERRY, T. "High-pressure Plasmas as Spectroscopic Emission Sources". *Analyst*, **89**: 713-720, 1964.
9. WENDT, R.H. & FASSEL, V. A. "Induction-Coupled Plasma Spectrometric Excitation Source". *Anal. Chem.*, **37**: 920-922, 1965.
10. HOUK, R. S.; FASSEL, V. A.; FLESCH, G. D.; SVEC, H. J.; GRAY, A. L. & TAYLOR, C. E. "Inductively coupled argon plasmas as ion sources for mass spectrometric determination of trace elements". *Anal. Chem.*, **52**: 2283-2289, 1980.
11. HOUK, R. S. "Mass spectrometry of inductively coupled plasmas". *Anal. Chem.*, **58**: 97A-105A, 1986.
12. HOUK, R.S. "Inductively coupled plasma-mass spectrometry and the European discovery of America." *J. Chem. Educ.*, **77**: 598-602, 2000.
13. HIEFTJE, G. M. & NORMAN, L. A. "Plasma source spectrometry." *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process*, **118/119**: 519-573, 1992.
14. DATE, A. R. & GRAY, A. L. "Determination of trace elements in geological samples by inductively coupled plasma source mass spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **40B**: 115-122, 1985.
15. JARVIS, K. E. "Inductively coupled plasma mass spectrometry: A new technique for the rapid or ultra trace level determination of the rare earth elements in geological materials". *Chem. Geo.*, **68**: 31-39, 1988.

16. SERFASS, R. E.; THOMPSON, J. J. & HOUK, R. S. "Isotope ratio determinations by inductively coupled plasma/mass spectrometry for zinc bioavailability studies". *Anal. Chim. Acta*, **188**: 73-84, 1986.
17. NARDI, L. V. S.; FORMOSO, M. L. L., JARVIS, K.; OLIVEIRA, L.; BASTOS NETO, A. C. & FONTANA, E. "REE, Y, Nb, U, and Th contents and tetrad effect in zircon from a magmatic-hydrothermal F-rich system of Sn-rare metalecroylite mineralized granites from the Pitinga Mine, Amazonia, Brazil". *J. S. Am. Earth Sci.*, **33**: 34 – 42, 2012.
18. FUJIWARA, H.; KAWABATA, K.; SUZUKI, J. & SHIKINO, O. "Determination of ^{129}I in soil samples by DRC-ICP-MS". *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**: 2528-2533, 2011.
19. WALLOVA, G.; KANDLER, N. & WALLNE, G. "Monitoring of radionuclides in soil and bone samples from Austria". *J. Environ. Radioactiv.*, **107**: 44-50, 2012.
20. POHL, P.; VORAPALAWUT, N.; BOUYSSIERE, B. & LOBINSKI, R. "Trace-level determination and insight in speciation of silicon in petrochemical samples by flow-injection high resolution ICP MS and HPLC-high resolution ICP MS". *J. Anal. At. Spectrom.*, **25**: 1461–1466, 2010.
21. TANG, Y.; LIU, R. -X. J; WU, L.; WU, L.; HOU, X.; & YI L.V. "Inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of total urinary protein with CdTe quantum dots label". *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**: 2493–2499, 2011.
22. TAYLOR, H. E. *Inductively Coupled - Mass Spectrometry, Practices and Techniques*. Academic Press, San Diego, Califórnia, 2001.
23. BECKER, J. S. *Inorganic Mass Spectrometry –Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra, 2007.
24. PODLAHA, R. Isotope abundance, interference and DRC information. Perkin Elmer.

25. TAN, S. H. & HORLICK, G. "Background spectral features in inductively coupled plasma / mass spectrometry". *Appl. Spectrosc.*, **40**: 445-460, 1986.
26. VAUGHAN, M. A. & HORLICK, G. "Oxide, hydroxide, and doubly charged analyte species in inductively coupled plasma / mass spectrometry". *Appl. Spectrosc.*, **40**: 434-445, 1986.
27. DATE, A. L.; CHEUNG, Y. Y. & STUART, M. E. "The influence polyatomic ion interference in analysis inductively coupled plasma source mass spectrometry (ICP-MS)". *Spectrochim. Acta B*, **42B**: 3-20, 1987.
28. CAI, Y.; GEORGIADIS, M. & FOURQUREAN, J. W. "Determination of arsenic in seagrass using inductively coupled plasma mass spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **55**: 1411-1422, 2000.
29. FIETZKE, J.; EISENHAEUER, A.; GUSSONE, N.; BOCK, B.; LIEBETRAU, V.; NAGLER, TH. F.; SPERO, H. J.; BIJMA, J. & DULLO, D. "Direct measurement of $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratios by MC-ICP-MS using the cool plasma technique". *Chem. Geo.*, **206**: 11 – 20, 2004.
30. VANHAECKE, F.; BALCAEN, L.; DE WANNEMACKER, G. & MOENS, L. "Capabilities of inductively coupled plasma mass spectrometry for the measurement of Fe isotope ratios". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 933–943, 2004.
31. EVANS, E. H. & GIGLIO, J. J. "Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. A Review". *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**: 1-18, 1993.
32. CHEN, Z.; AKTER, F. K.; RAHMAN, M. M. & NAIDU, R. "The separation of arsenic species in soils and plant tissues by anion-exchange chromatography with inductively coupled mass spectrometry using various mobile phases". *Microchem. J.*, **89**: 20-28, 2008.

33. TANNER, S. D.; BARANOV, V. I. & BANDURA, D. R. "Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review". *Spectrochim. Acta B*, **57**: 1361–1452, 2002.
34. YOST, R. A. & ENKE, C. G. "High efficiency collision-induced dissociation in an RF-only quadrupole". *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **30**: 127-136, 1979.
35. KOPPENAAL, D. W.; EIDEN, G. C. & BARINAGA, C. J. "Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications". *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**: 561-570, 2004.
36. ROWAN, J. T & HOUK, R. S. "Attenuation of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry gas-phase collisions". *Appl. Spectrosc.*, **43**: 976-980, 1989.
37. HATTENDORF, B. & GUNTHER, D. "Strategies for method development for an inductively coupled plasma mass spectrometer with bandpass reaction cell. Approaches with different reaction gases for the determination of selenium". *Spectrochim. Acta B*, **58**: 1–13, 2003.
38. 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 – 470, 2001.
39. ANICICH, V.G. "A survey of bimolecular ion-molecule reactions for use in modeling the chemistry of planetary atmospheres cometary comae, inter stellar clouds: 1993 supplement." *The astrophysical Journal Supplement Series*, **84**: 215-315, 1993.
40. COTTA, A. J. B. & ENZWEILER, J. "Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl-based polyatomic ions". *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**: 1406–1413, 2009.
41. 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**: 59–67, 2008.

42. 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 – 13, 2011.

43. CHEN, Z.; MEGHARAJ, M. & NAIDU, R. “Removal of interferences in the speciation of chromium using an octopole reaction system in ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry”. *Talanta*, **73**: 948–952, 2007.

44. WANG, X & KALINITCHENKO, I. “Principles and performance of the Collision Reaction Interface for the Varian 820-MS”. *Advantage Note 1, Varian-Inc*, 2005.

45. ELLIOTT, S.; KALINITCHENKO, I. & HOSS, H. “Innovative High Sensitivity 90-degree Reflecting ICP-MS Ion Optics for Routine Sample Analysis”. *Advantage Note 2, Varian Inc*, 2005.

46. 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**: 389–393, 2011.

47. ROMARÍS-HORTAS, V.; MOREDA-PIÑEIRO, A. & BERMEJO-BARRERA, P. “Microwave assisted extraction of iodine and bromine from edible seaweed for inductively coupled plasma-mass spectrometry determination”. *Talanta*, **79**: 947–952, 2009.

48. FELDMANN, I.; JAKUBOWSKI, N. & STUEWER, D. “Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS. Part I: Instrumental aspects and operational optimization”. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365**: 415–421, 1999.

49. THOMSEN, V.; ROBERTS, G. & BURGESS, K. "The Concept of Background Equivalent Concentration in Spectrochemistry". *Spectroscopy*, **15**: 33-36, 2000.
50. PETTINE, M.; CASENTINI, B.; MASTROIANNI, D. & CAPRI, S. "Dissolved inorganic carbon effect in the determination of arsenic and chromium in mineral waters by inductively coupled plasma-mass spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **599**: 191-198, 2007.
51. NÓBREGA, J. A.; GÉLINAS, Y.; KRUSHEVSKA, A. & BARNES, R. M. "Direct determination of major and trace elements in milk by inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**: 1239–1242, 1997.
52. NÓBREGA, J. A.; SANTOS, M. C.; DE SOUSA, R. A.; CADORE, S.; BARNES, R. M. & TATRO, M. "Sample preparation in alkaline media". *Spectrochim. Acta B*, **61**: 465–495, 2006.
53. DUFAILY, V.; NOEL, L. & GUERIN, T. "Optimisation and critical evaluation of a collision cell technology ICP-MS system for the determination of arsenic in foodstuffs of animal origin." *Anal. Chim. Acta*, **611**:134–142, 2008.
54. GUO, W.; HU, S.; LI, X.; ZHAO, J.; JIN, S.; WENJUAN LIU, W. & ZHANG, H. "Use of ion–molecule reactions and methanol addition to improve arsenic determination in high chlorine food samples by DRC-ICP-MS". *Talanta*, **84**: 887–894, 2011.
55. SUH, J. K.; KANG, N. & LEE, J. B. "Direct determination of arsine in gases by inductively coupled plasma–dynamic reaction cell–mass spectrometry". *Talanta*, **78**: 321–325, 2009.
56. TOWNSEND, A. T. "The determination of arsenic and selenium in standard reference materials using sector field ICP-MS in high resolution mode". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**: 521–526, 1999

57. ALEIXO, P. C.; NÓBREGA, J. A.; SANTOS JR, D. & MULLER, R. C. S. "Determinação direta de Se em água de coco e em leite de coco utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite". *Quím. Nova*, **23**: 310-312, 2000.
58. NIU, H. & HOUK, R.S. "Fundamentals aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry." *Spectrochim. Acta B*, **51**: 779-815, 1996.
59. BOSS, C. B. & FREDEEN; K. J. *ICP-OES Instrumentation, IN: Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Perkin Elmer, 1997.
60. BROWNER, R. F. & BOORN, A. W., "Sample introduction: The Achille's heel of atomic spectroscopy." *Anal. Chem.*, **56**: 786A-798A, 1984a.
61. BROWNER, R. F.; BOORN, A. W. "Sample introduction techniques for atomic spectroscopy". *Anal. Chem.*, **56**: 875A-888A, 1984b.
62. DEDINA, J.; SALEV, D. L. *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley, Chichester, Inglaterra, 1995.
63. HILL, S. J. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, Oxford, Blackwell Publishing, 2007.
64. TODOLÍ, J. L. & MERMET, J. M. *Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry. A Practical Guide*. 1^a ed., Elsevier, 2008.
65. GAÑÁN-CALVO, A. M., "Enhanced liquid atomization: From flow-focusing to flow-blurring." *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 214101(214103), 2005.
66. 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[®] technology". *J. Anal. At. Spectrom.*, **25**: 1724–1732, 2010.

67. MONTASER, A. & GOLIGHTLY, D. W. *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*, 2^a ed., VCH, New York, 1992.
68. GINÉ-ROSIAS, M. F. *Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente*, Piracicaba: CENA, 1998.
69. MERMET, J.M. “Is it still possible, necessary and beneficial to perform research in ICP-atomic emission spectrometry?” *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**: 11-16, 2005.
70. Disponível em: <<http://www.meinhard.com/index.cfm/category/1/nebulizers.cfm>>, acessado em 01/2012.
71. Disponível em: <<http://www.geicp.com>>, acessado 01/12.
72. ZACHARIADIS, G.A. & KAPSIMALI, D. C. “Development of a rapid multi-element method of analysis of antitussive syrups by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and direct sample introduction”. *J. Pharmaceut. Biomed.*, **41**: 1212–1219, 2006.
73. WANG, Z.; NI, Z.; QIU, D.; TAO, G. & YANG, P. “Determination of impurities in titanium nitride by slurry introduction axial viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. *Spectrochim. Acta B*, **60**: 361– 367, 2005.
74. Disponível em: <<http://burgenerresearch.com/>>, acessado 01/12.
75. YANES, E. G. & MILLER-IHLI, N. J., “Use of a parallel path nebulizer for capillary-based microseparation techniques coupled with an inductively coupled plasma mass spectrometer for speciation measurements.” *Spectrochim. Acta B*, **59**: 883– 890 2004.
76. BENTLIN, F. R. S & POZEBON, D., “Direct determination of lanthanides in environmental samples using ultrasonic nebulization and ICP OES.” *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**: 627-634, 2010.

77. 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**: 1340-1346, 2004.
78. 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**: 770-777, 2006.
79. 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. At. Spectrom.*, **21**: 1072–1075, 2006.
80. 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**:1213-1221, 2009.
81. MATUSIEWICZ, H.; SLACHCINSKI, M.; HIDALGO, M. & CANALS, A. “Evaluation of various nebulizers for use in microwave induced plasma optical emission spectrometry”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **22**: 1174–1178, 2007.
82. ALMAGRO, B. F. Desarrollo de nebulizadores neumáticos basados en las tecnologías Flow Focusing y Flow Blurring para su uso en técnicas analíticas basadas em plasma de acoplamiento inductivo (ICP OES e ICP-MS). Alicante, Universidad de Alicante, 2008, tese de doutorado, 420 p.
83. TODOLÍ, J. L.; GRAS, L.; HERNANDIS, V. & MORA, J. “Elemental matrix effects in ICP-AES”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 142–169, 2002.

84. LEHN, S.A.; WARNER, K. A.; HUANG, M. & HIEFTJE, G. M. “Effect of sample matrix on the fundamental properties of the inductively coupled plasma”. *Spectrochim. Acta B*, **58**: 1785–1806, 2003.
85. CHAN, G.C.-Y & CHAN, W.T. “Plasma-related matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry by group I and group II matrix-elements”. *Spectrochim. Acta B*, **58**:1301–1317, 2003.
86. HARRIS, D. C. *Análise química quantitativa*. 6^a ed., LTC, tradução de J. Bordinhão et al., Rio de Janeiro, 2005.
87. SUN, Y, -C.; SON-HSING WU, S.-H. & LEE, C.C. “Investigation of non-spectroscopic interference and internal standardization method in axially and radially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry using cross-flow and ultrasonic nebulization”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**: 1163–1170, 2003.
88. SALAZAR, R. F. S.; GUERRA, M. B. B.; PEREIRA FILHO, E. R. & NÓBREGA, J. A. “Performance evaluation of collision–reaction interface and internal standardization in quadrupole ICP-MS measurements”. *Talanta*, **86**: 241– 247, 2011.
89. POHL, P. “Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry”. *Trends Anal. Chem.*, **23**, 87-101, 2004.
90. POHL, P.; ZAPATA, I. J.; BINGS, N. H.; VOGES, E. & BROEKAERT, J. A. C. “Optical emission spectrometric determination of arsenic and antimony by continuous flow chemical hydride generation and a miniaturized microwave microstrip argon plasma operated inside a capillary channel in a sapphire wafer”. *Spectrochim. Acta B*, **62**: 444–453, 2007.
91. SAVIO, M.; PACHECO, P. H.; MARTINEZ, L. D.; SMICHOWSKI, P. & GIL, R. A. “Optimization of methods to assess levels of As, Bi, Sb and Se in airborne particulate matter by FI-HG-ICP OES”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **25**, 1343–1347, 2010.

92. POHL, P. & BROEKAERT, J. A. C. “Spectroscopic and analytical characteristics of an inductively coupled argon plasma combined with hydride generation with or without simultaneous introduction of the sample aerosol for optical emission spectrometry”. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **398**, 537–545.
93. CARRIÓN, N.; MURILLO, M.; MONTIEL, E. & DÍAZ, D. “Development of a direct hydride generation nebulizer for the determination of selenium by inductively coupled plasma optical emission spectrometry *Spectrochim. Acta B*, **58**: 1375–1389, 2003.
94. TYBURSKA, A.; JANKOWSKI, K.; RAMSZA, A.; RESZKE, E.; STRZELEC, E & ANDRZEJCZUK, A. “Feasibility study of the determination of selenium, antimony and arsenic in drinking and mineral water by ICP-OES using a dual-flow ultrasonic nebulizer and direct hydride generation”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **25**: 210–214, 2010.
95. ROJAS, I.; MURILLO, M.; CARRIÓN, N. & CHIRINOS. “Investigation of the direct hydride generation nebulizer for the determination of arsenic, antimony and selenium in inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. *J. Anal. Bioanal. Chem.*, **376**: 110-117, 2003.
96. MALDONADO, D.; CHIRINOS, J.; BENZO, Z.; GOMEZ, C & MARCANO, E. “Analytical evaluation of a dual micronebulizer sample introduction system for inductively coupled plasma spectrometry”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**: 743–749, 2006.
97. H. MATUSIEWICZ, H & ŚLACHCIŃSKI, M. “Simultaneous determination of hydride forming (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg and non-hydride forming (Ca, Fe, Mg, Mn, Zn) elements in sonicated slurries of analytical samples by microwave induced plasma optical emission spectrometry with dual-mode sample introduction system”. *Microchem. J.*, **86**:102–111, 2007.
98. H. MATUSIEWICZ & ŚLACHCIŃSKI, M. “Method development for simultaneous multi-element determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge,

Sb, Se, Sn) and Hg by microwave induced plasma- optical emission spectrometry using integrated continuous-microflow ultrasonic nebulizer-hydride generator sample introduction system”. *Microchem. J.*, **95**: 213–221, 2010.

99. BIANCHI, S. R. *Avaliação de estratégias analíticas para reduzir interferências em ICP-MS e ICP OES*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2011. Tese de doutorado, 150 p.

100. BAUER, M. & BROEKAERT, J. A. C. “Investigations on the use of pneumatic cross-flow nebulizers with dual solution loading including the correction of matrix effects in elemental determinations by inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. *Spectrochim. Acta B*, **62**: 145–154, 2007.

101. FRASER, M. M & BEAUCHAMIN, D. “Effect of concomitant on the distributions of ions in inductively coupled plasma-mass spectrometry. Part 1: elemental ions”. *Spectrochim. Acta B*, **55**: 1705-1731, 2000.

102. DOS SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; FRESCURA, V. L. A. & CURTIUS, A. J. “Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**: 538-543, 2005.

103. 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**: 188-195, 2006.