

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

**Investigação de Processos Colisionais e Reacionais para
Cromo e Vanádio em Interface de Espectrômetro de Massa
com Plasma Indutivamente Acoplado**

Rodrigo Fernando dos Santos Salazar*

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

Orientador: Prof. Dr Joaquim de Araújo Nóbrega

***Bolsista CNPq (Processo N°: 141737/2009-3)**

São Carlos - SP

2013

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

S161ip

Salazar, Rodrigo Fernando dos Santos.

Investigação de processos colisionais e reacionais para cromo e vanádio em interface de espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado / Rodrigo Fernando dos Santos Salazar. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

119 f.

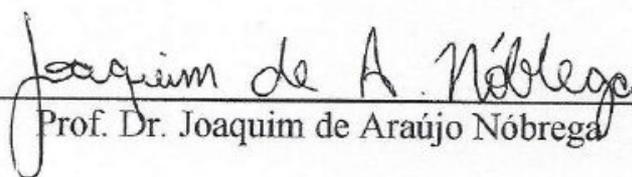
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

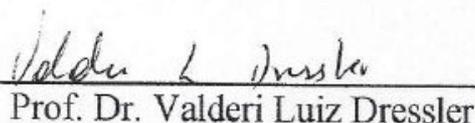
1. Química analítica. 2. ICP-QMS-CRI. 3. DRC-ICP-QMS. 4. Interferência. 5. Cromo. 6. Vanádio. I. Título.

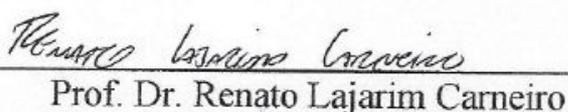
CDD: 543 (20^a)

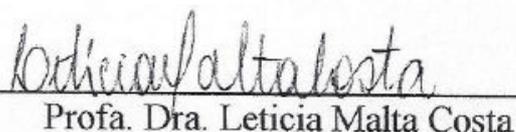
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

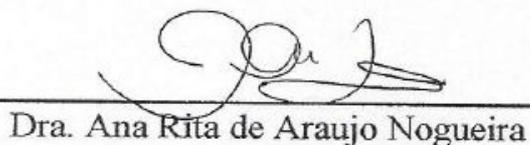
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado do candidato **Rodrigo Fernando dos Santos Salazar**, realizada em 14 de março de 2013:*


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega


Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler


Prof. Dr. Renato Lajarim Carneiro


Profa. Dra. Leticia Malta Costa


Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

Dedico esta tese aos meus pais, Maria Elvira dos Santos Salazar e Juan Salazar Inzunza (*In Memoriam*) pelo contínuo apoio e pelos exemplos de trabalho, dedicação e integridade.

“O ontem não é nosso para recuperar, mas o amanhã é nosso para ganhar ou perder.”

(Lyndon B. Johnson)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e saúde.

À minha família (Juan Salazar Inzunza – *In Memoriam*, Maria Elvira dos Santos Salazar e Ramon Eduardo dos Santos Salazar) pelo apoio emocional e conclusão desta etapa.

À minha namorada, companheira e amiga Ludmila Noskoski, que me resgatou do ostracismo e me ensina a ver a vida sob uma ótica mais gentil e humana pelo seu exemplo.

Agradeço ao Prof. Joaquim pela amizade, discussões e pelos ensinamentos de organização para condução do trabalho.

Agradeço aos Prof. Edenir e Prof^a Ana Rita pela amizade e sugestões durante a execução deste trabalho e exemplos de conduta pessoal e profissional.

Agradeço à Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Química pela infra-estrutura disponibilizada e às funcionárias da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Química.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Processo Nº: 141737/2009-3) pela concessão do apoio financeiro e aos órgãos de fomento FAPESP e CAPES, assim como ao INCTAA.

Agradeço a todos os amigos colegas do Grupo de Análise Instrumental Aplicada que através das reuniões semanais de grupo sempre promoveram boas discussões científicas. Em especial ao Caio, Kelber, Marcelo, Renata, Rodolfo e Silmara pelas discussões sobre química analítica e pelos trabalhos desenvolvidos em conjunto em São Carlos.

Agradeço aos Profs. Valderi, Érico e Edson (Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria) pelas sugestões ao bom desenvolvimento do trabalho bem como pela amizade e orientação durante o período de trabalho desenvolvido em Santa Maria. Agradeço a todos os amigos do Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais, em especial à Aline, Camila, César, Cristiano, Fabi *Gold*, Juliano, Letícia, Lucas, Paola e Rochele pelas boas discussões científicas e amizade, em especial ao Mateus e a Juliana Severo pelas discussões em química analítica sobre preparo de amostras e execução da parte experimental em Santa Maria.

Agradeço à Universidade Federal de Santa Maria, principalmente ao Departamento de Química pela infra-estrutura disponibilizada através do Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais para o bom desenvolvimento desta tese.

Agradeço à Catarina pela amizade e ajuda no ICP-MS.

Agradeço à Lucimar pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos novos amigos e colegas de trabalhos da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul pela convivência e apoio neste período.

Por fim agradeço a todos os amigos, principalmente ao Marcus Vinicius (Marcão), Berenice Santini, Gustavo (Tião Macaco) e Lidiane C. Nunes por dividir os bons e maus momentos no decorrer dessa empreitada.

LISTA DE ABREVIATURAS

BEC	<i>Background equivalent concentration</i> / Concentração equivalente ao sinal de fundo
CCT	<i>Collision cell technology</i> / Tecnologia de celas de colisão
CI	<i>Chemical ionization</i> / Ionização química
CGF	<i>Cell gas flow</i> / Vazão de gás na cela
Cps	Contagens por segundo
CPV	<i>Cell path voltage</i> / Voltagem da cela
CRM	<i>Certified reference material</i> / Material de referência certificado
CRO	<i>Cell rod offset</i> / voltagem das lentes iônicas
CRI	<i>Collision reaction cell</i> / Interface de colisão-reação
C_{rs}	Concentração do analito ($\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1})
DRC	<i>Dynamic reaction cell</i> / Cella dinâmica de reação
DRC-ICP-QMS	<i>Dynamic reaction cell ICP-QMS</i> // Cella dinâmica de reação em ICP-QMS
EI	<i>Electron impact</i> / Ionização por impacto eletrônico
ESI	<i>Eletrospray ionization</i> / Ionização por eletro spray
GAIA	Grupo de Análise instrumental aplicada
GD	<i>Glow discharge</i> / descarga luminescente
HR-ICP-MS	<i>High resolution inductively coupled plasma mass spectrometer</i> / espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado de alta resolução
ICP	<i>Inductively coupled plasma</i> / plasma indutivamente acoplado
ICP-QMS	ICP-MS com filtro de massa quadrupolar
ICP-IT-MS	ICP-MS com filtro de massa do tipo aprisionador de íons
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometer</i> / Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado
ICP-QMS-CRI	ICP-QMS com interface de reação-colisão
I_{branco}	Intensidade de sinal do branco analítico (cps)
I_{rs}	Intensidade do sinal analítico (cps)
IT	<i>Ion trap</i> / Aprisionador de íon
LAQIA	Laboratório de análises químicas industriais e ambientais

LOD	<i>Limit of detection</i> / Limite de detecção
LOQ	<i>Limit of quantification</i> / Limite de quantificação
MAD	<i>Microwave Assisted Digestion</i> // Digestão assistida por micro-ondas
MFD-HPS	<i>Mixed food diet – high purity standard</i> / Mistura de alimentos – padrão de alta pureza
MIC	<i>Microwave induced combustion</i> / Combustão assistida por micro-ondas
MRC	Material de referencia certificado
MS	<i>Mass spectrometer</i> / Espectrômetro de massas
m/z	<i>Mass charge ratio</i> / Razão massa/carga
NEB	Gás de nebulização
NebF	Vazão de nebulização
OMGF	Composição e vazão da mistura gasosa
P.A.	Profundidade de amostragem
PPB	Parte por bilhão ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ppt	Parte por trilhão (ng L^{-1})
PTFE	Politetrafluoretileno
QRO	<i>Quadrupole Rod offset</i> / corrente aplicada no quadrupolo
R.F.	<i>Radio frequency</i> / Radiofreqüência aplicada
RPq	<i>Rejection parameter q</i> / Parâmetro de rejeição q
RSD	<i>Relative standard deviation</i> / Desvio padrão relativo
SBR	<i>Signal background ratio</i> / Razão sinal/ruído
Samp	Introdução de gás através do cone de amostragem
SD	<i>Standard deviation</i> / desvio padrão
Skim	Introdução de gas através do cone skimmer
V.N.	Vazão de gás de nebulização

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1	Abundância natural relativa dos isótopos de Cr e V e os principais interferentes poliatômicos observados na determinação por ICP-MS na presença de Ar, C, Cl, N, O e S.....	2
TABELA 1.2	Parâmetros e condições operacionais empregados para avaliação da eficiência da CRI para determinação de Cr e V..	26
TABELA 1.3	Parâmetros e condições operacionais empregados para avaliação da eficiência da DRC para determinação de Cr e V	28
TABELA 1.4	Avaliação dos parâmetros instrumentais do ICP-QMS-CRI para a otimização da interface de colisão-reação.....	33
TABELA 1.5	Condições de contorno em função do sinal líquido, SBR e BEC.....	33
TABELA 1.6	Condições pré-definidas pelo fabricante para o desempenho analítico necessário de um DRC-ICP-QMS DRC II.....	35
TABELA 1.7	Condições operacionais avaliadas e otimizadas no ICP-QMS-CRI para a determinação de Cr e V em diferentes meios.....	62
TABELA 1.8	Avaliação do desempenho analítico em termos de percentuais de recuperação ao empregar a padronização interna e CRI em diferentes condições para a determinação de Cr e V em material de referência NIST-1643e (média \pm desvio padrão, n=5).....	64
TABELA 1.9	Determinação de Cr e V em CRM HPS-MFD empregando diferentes condições de emprego da CRI e padronização interna.....	66
TABELA 1.10	Comportamento dos parâmetros empregados na otimização de um DRC-ICP-QMS no intervalo de 0,45 a 0,65 do RPq.....	70
TABELA 1.11	Otimização de um DRC-ICP-QMS para determinação dos isótopos ^{51}V , ^{52}Cr e ^{53}Cr empregando-se os valores de RPq propostos no manual do equipamento.....	70

TABELA 1.12	Avaliação de desempenho de um ICP-QMS com e sem o emprego da DRC para minimização de interferências poliatômicas em solução aquosa contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr e $5 \mu\text{g L}^{-1}$ V em HNO_3 5 % v/v.....	71
TABELA 1.13	Avaliação do comportamento de diferentes vazões de NH_3 (mL min^{-1}) sobre as intensidades dos sinais analíticos para Cr e V em solução aquosa ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr + $5 \mu\text{g L}^{-1}$ V em HNO_3 5%)......	71
TABELA 1.14	Condições otimizadas para a determinação de Cr e V em DRC-ICP-QMS empregando a cela dinâmica de reação.....	72
TABELA 1.15	Intensidade de sinal (cps) sob diferentes vazões de NH_3 em diferentes soluções ácidas.....	74
TABELA 1.16	Avaliação do efeito de diferentes vazões de NH_3 em diferentes meios.....	75
TABELA 1.17	Valores de intensidade de sinal (sinal bruto) nas razões m/z 51, 52 e 53 para diferentes vazões de NH_3 em solução contendo 1000 mg L^{-1} de C e Cl (n=10).....	78
TABELA 1.18	Parâmetros de desempenho para os isótopos ^{51}V , ^{52}Cr e ^{53}Cr em soluções contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr + $5 \mu\text{g L}^{-1}$ V + 1000 mg L^{-1} C (n=10).....	79
TABELA 1.19	Parâmetros de desempenho para os isótopos ^{51}V , ^{52}Cr e ^{53}Cr em soluções contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr + $5 \mu\text{g L}^{-1}$ V + 1000 mg L^{-1} Cl (n=10).....	80
TABELA 1.20	Parâmetros de desempenho para os isótopos ^{51}V , ^{52}Cr e ^{53}Cr em soluções contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr + $5 \mu\text{g L}^{-1}$ V + 1000 mg L^{-1} Cl + 1000 mg L^{-1} C (n=10).....	80
TABELA 1.21	Intensidade de sinal (cps) em uma solução multi-elementar ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr, V, Li, In, Ba, Ce e U em HNO_3 5% v/v).....	82
TABELA 2.1	Condições de operação do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para determinação de C, Cl e S.....	94
TABELA 2.2	Condições operacionais dos ICP-QMS-CRI e DRC-ICP-QMS para a determinação de Cr e V em digeridos de óleo cru de	96

	petróleo oriundos dos procedimentos MAD e MIC.....	
TABELA 2.3	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de petróleo e do material de referência NIST 1084 ^a	100
TABELA 2.4	Faixa de linearidade correspondente a cada comprimento de onda monitorado para as determinações analíticas.....	101
TABELA 2.5	Valores de BEC, LOD, desvio padrão e r^2 para Cl, C e S.....	101
TABELA 2.6	Teores médios de Cl e S e de C residual e respectivo desvio padrão nos digeridos (n=3).....	102
TABELA 2.7	Determinação de Cr e V em três diferentes poços de petróleo (A, B e C) empregando calibração em meio aquoso e DRC-ICP-QMS.....	104
TABELA 2.8	Determinação de Cr e V em três diferentes poços de petróleo (A, B e C) empregando calibração em meio aquoso em ICP-QMS-CRI.....	105
TABELA 2.9	Determinação de Cr e V em três diferentes poços de petróleo (A, B e C) empregando calibração contendo 1000 mg L ⁻¹ de C, Cl e S em DRC-ICP-QMS. (n=3).....	107

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	Espectrógrafo de massa proposto por Aston em 1919-1920.....	5
FIGURA 1.2	Espectro de massa obtido para neônio e cloro na 1ª medida em espectrógrafo de massa Aston em 1920.....	5
FIGURA 1.3	Esboço da 1ª tocha de quartzo para a geração de plasma proposta por Reed.....	7
FIGURA 1.4	Diagrama de um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado comercialmente disponível durante as décadas de 1980 e 1990.....	8
FIGURA 1.5	Região de interface de um ICP-MS contendo os cones de amostragem e skimmer.....	13
FIGURA 1.6	Esquema de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado com interface de reação-colisão (ICP-QMS-CRI).....	21
FIGURA 1.7	Fluxograma simplificado das etapas envolvidas nos estudos de avaliação e desempenho analítico de um ICP-QMS-CRI.....	30
FIGURA 1.8	Fluxograma simplificado das etapas envolvidas nos estudos de avaliação e desempenho analítico de um DRC-ICP-QMS.....	35
FIGURA 1.9	Espectros de fundo do plasma seco com introdução do gás H ₂ através do skimmer (80 mL min ⁻¹).....	40
FIGURA 1.10	Espectro de fundo da água desionizada com a introdução do gás H ₂ através do skimmer (80 mL min ⁻¹).....	40
FIGURA 1.11	Espectros de fundo de uma solução de HNO ₃ (2,0% v/v) com a introdução do gás H ₂ através do skimmer (80 mL min ⁻¹).....	41
FIGURA 1.12	Espectros de fundo de uma solução de HNO ₃ (2,0% v/v) com a introdução do gás He através do skimmer (80 mL min ⁻¹).....	42
FIGURA 1.13	Espectros de fundo de uma solução de HCl (2,0% v/v) com a introdução do gás H ₂ através do skimmer (80 mL min ⁻¹).....	43
FIGURA 1.14	Espectros de fundo de uma solução de HCl (2,0% v/v) com a introdução do gás He através do skimmer (80 mL min ⁻¹).....	43
FIGURA 1.15	Espectros de fundo de uma solução de H ₂ SO ₄ (2,0% v/v) com a introdução do gás H ₂ através do skimmer (80 mL min ⁻¹).....	44

FIGURA 1.16	Espectros de fundo de uma solução de H ₂ SO ₄ (2,0% v/v) com a introdução do gás He através do skimmer (80 mL min ⁻¹).....	44
FIGURA 1.17	Espectros de fundo de uma solução de HNO ₃ (2,0% v/v) com a introdução do gás H ₂ (800 mL min ⁻¹) através do cone de amostragem.....	46
FIGURA 1.18	Espectros de fundo de uma solução de HNO ₃ (2,0% v/v) com a introdução do gás He (800 mL min ⁻¹) através do cone de amostragem.....	46
FIGURA 1.19	Espectros de fundo de uma solução de HCl (2,0% v/v) com a introdução do gás H ₂ (800 mL min ⁻¹) através do cone de amostragem.....	47
FIGURA 1.20	Espectros de fundo de uma solução de HCl (2,0% v/v) com a introdução do gás He (800 mL min ⁻¹) através do cone de amostragem.....	48
FIGURA 1.21	Espectros de fundo de uma solução de H ₂ SO ₄ (2,0% v/v) com a introdução do gás H ₂ (800 mL min ⁻¹) através do cone de amostragem.....	48
FIGURA 1.22	Espectros de fundo de uma solução de H ₂ SO ₄ (2,0% v/v) com a introdução do gás He (800 mL min ⁻¹) através do cone de amostragem.....	49
FIGURA 1.23	Avaliação do efeito de diferentes vazões de H ₂ introduzidas no cone de amostragem sobre as intensidades de sinal na razão m/z 51 em meio HNO ₃ (1,0% v/v) (n = 4).....	50
FIGURA 1.24	Avaliação do efeito de diferentes vazões de H ₂ introduzidas no cone skimmer sobre as intensidades de sinal na razão m/z 51 em meio HNO ₃ (1,0% v/v) (n = 4).....	51
FIGURA 1.25	Avaliação das espécies poliatômicas formadas nas razões m/z 50, 52, 53 e 54 para diferentes concentrações de CFA-C.....	53
FIGURA 1.26	Avaliação das espécies poliatômicas formadas nas razões m/z 50, 51, 52, 53 e 54 para diferentes concentrações de HCl.....	54
FIGURA 1.27	Avaliação da razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR) na determinação de 50 µg L ⁻¹ de V + CFA-C 1,0% v/v em HNO ₃ (1,0% v/v) em diferentes vazões de H ₂ aplicado no cone de amostragem..	56

FIGURA 1.28	Avaliação da razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR) na determinação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr + CFA-C 1,0% v/v em HNO_3 (1,0% v/v) em diferentes vazões de H_2 aplicado no cone de amostragem.....	56
FIGURA 1.29	Avaliação da razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR) na determinação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de V + CFA-C 1,0% v/v em HNO_3 (1,0% v/v) em diferentes vazões de H_2 aplicado no skimmer.....	57
FIGURA 1.30	Avaliação da razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR) na determinação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr + CFA-C 1,0% v/v em HNO_3 (1,0% v/v) em diferentes vazões de H_2 aplicado no skimmer.....	57
FIGURA 1.31	Valores de BEC (ng L^{-1}) em diferentes vazões de H_2 aplicado nos cones da interface para a quantificação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr em soluções contendo HNO_3 (1,0% v/v) e CFA-C (1,0% v/v).....	58
FIGURA 1.32	Valores de BEC (ng L^{-1}) em diferentes vazões de H_2 aplicado nos cones da interface para a quantificação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de V em soluções contendo HNO_3 (1,0% v/v) e CFA-C (1,0% v/v).....	59
FIGURA 1.33	Avaliação do fundo espectral para diferentes vazões de NH_3 ao longo do tempo em uma solução empregada como branco analítico contendo 1000 mg L^{-1} C + 1000 mg L^{-1} Cl em HNO_3 5 % v/v.....	73
FIGURA 1.34	Avaliação do fundo espectral para diferentes voltagens aplicadas na DRC em uma solução empregada como branco analítico contendo 1000 mg L^{-1} C + 1000 mg L^{-1} Cl + $5 \mu\text{g L}^{-1}$	73
FIGURA 1.35	Avaliação das intensidades de sinal para diferentes elementos empregados para a otimização diária do sistema.....	83
FIGURA 2.1	Forno micro-ondas comercial e frascos de quartzo utilizados para decomposição das amostras empregando sistemas fechados e pressurizados.....	92
FIGURA 2.2	Esquema do sistema empregado para a digestão da amostra baseado em combustão induzida por micro-ondas.....	93
FIGURA 2.3	Avaliação da eficiência da DRC e CRI para a minimização de interferências espectrais para a determinação de Cr e V provenientes de digestão assistida por micro-ondas.....	106

RESUMO

INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS COLISIONAIS E REACIONAIS PARA CROMO E VANÁDIO EM INTERFACES DE ESPECTRÔMETRO DE MASSA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE

Autor: M. Sc. Rodrigo Fernando dos Santos Salazar

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

A capacidade analítica do espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e sua ampla utilização em diferentes setores científico-tecnológicos é bem conhecida. No entanto alguns inconvenientes, tais como a ocorrência de interferências isobáricas e poliatômicas e efeitos de supressão iônica são comumente relacionados com esse método, principalmente para o ICP-MS com analisador quadrupolar (ICP-QMS). Conseqüentemente, alguns elementos como Cr e V são negativamente afetados devido a interferências causadas por espécies poliatômicas contendo Ar, C, Cl, N, O e S. Ao longo do desenvolvimento deste equipamento, diferentes dispositivos e estratégias foram propostos para minimização dessas interferências. O objetivo desta tese foi avaliar o desempenho analítico da interface de colisão-reação (CRI) e da cela dinâmica de reação (DRC) para a correção de interferências poliatômicas para Cr e V e determinação desses analitos em diferentes amostras. Essas soluções continham $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr e V. Soluções contendo de 1000 a 10000 mg L^{-1} de C, Cl, N e S foram empregadas visando avaliar a formação de espécies poliatômicas e correção de seus efeitos usando CRI e DRC. Hélio e H_2 foram utilizados como gases colisional e reacional, respectivamente, através do cone skimmer no ICP-QMS-CRI. O emprego do gás NH_3 foi avaliado para DRC-ICP-QMS. Concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC, ng L^{-1}), limites de detecção (LOD, ng L^{-1}) e a razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR) foram empregados para avaliação do desempenho analítico dos diferentes procedimentos de preparo de amostras (digestão assistida por micro-ondas – MAD, combustão induzida por micro-ondas – MIC e diluição e calibração externa com padronização interna). Ao empregar os dispositivos de reação-colisão foram observados aperfeiçoamentos dos valores de LOD de 5 e 100 vezes para Cr e

V, respectivamente, quando comparada com as medições sem o emprego da DRC ou CRI. No entanto, as intensidades de sinal para Cr e V foram reduzidas para ambos dispositivos quando comparadas com as intensidades de sinal obtidas com soluções analíticas de calibração. As reduções de intensidade de sinal foram mais severas em ICP-QMS-CRI, independentemente do gás (20 mL min^{-1} He ou H_2), do que na DRC-ICP-QMS ($0,5 \text{ mL min}^{-1}$ NH_3). Consequentemente, melhores valores de LOD e BEC foram obtidos empregando DRC que para CRI na determinação de Cr e V em petróleo e óleo lubrificante. Finalmente, deve-se salientar que ambos os dispositivos e configurações de ICP-MS apresentam vantagens e limitações que dependerão da tarefa analítica, entretanto ambos dispositivos apresentaram capacidade analítica para resolver interferências espectrais.

Palavras-chave: ICP-QMS-CRI; DRC-ICP-QMS; interferências; Cr; V; óleo cru de petróleo.

ABSTRACT**INVESTIGATION OF COLLISIONAL AND REACTIONAL PROCESSES FOR
VANADIUM AND CHROMIUM IN INTERFACES OF INDUCTIVELY COUPLED
PLASMA MASS SPECTROMETER**

Author: M.Sc. Rodrigo Fernando dos Santos Salazar

Adviser: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

The analytical capability of inductively coupled plasma mass spectrometers (ICP-MSs) and their wide use in different fields of science are well known. However some drawbacks, such as the occurrence of isobaric and polyatomic interferences and ionic suppression effects are commonly related to this method, mainly for ICP-MSs with quadrupole analyzers (ICP-QMS). Consequently, some elements as Cr and V are negatively affected due to polyatomic interferences caused by Ar, C, Cl, N, O and S species. Along the development of this method, different strategies were proposed such as dynamic reaction cell technologies (DRC) and collision-reaction interface (CRI) in order to correct for these effects. The aim of this thesis was to evaluate the application of CRI and DRC interfaces for polyatomic interferences correction affecting Cr and V determination. Solutions containing from 1000 up to 10000 mg L⁻¹ of C, Cl, N and S were employed in order to evaluate polyatomic formation and correction of their effects with both devices. Helium and H₂ were used as collision reaction gases through the skimmer cone in the ICP-QMS-CRI whereas NH₃ was introduced into the DRC-ICP-QMS. These solutions contained 5 µg L⁻¹ of Cr and V. The figures of merit evaluated were: limits of detection (LOD, ng L⁻¹), background equivalent concentration (BEC, ng L⁻¹) and signal-to-background ratio (SBR) for instrument optimization and sample preparation based on microwave-assisted digestion (MAD), microwave induced combustion (MIC) and sample dilution with internal standardization for different samples were investigated. It was observed that the collision and reaction devices employed led to improvements of SBR, BEC and LOD values for Cr and V from 5 to 100-fold when compared with measurements without using either CRI or DRC. However, signal intensities for Cr and V with both devices decreased when compared with signal intensities obtained with pure

analytical solutions. Losses of signal intensities were more critical in ICP-QMS-CRI, independently on the gas (20 mL min^{-1} He or H_2), than in DRC-ICP-QMS (0.5 mL min^{-1} NH_3). Consequently, better LOD and BEC values were achieved for DRC than CRI for Cr and V determinations in crude oil samples from three different sources and lubricant oil. Finally, it could be pointed out that both systems presented advantages and disadvantages that will depend on the analytical task but spectral interferences caused by concomitants could be solved using both devices.

Keywords: ICP-QMS-CRI; DRC-ICP-QMS; interferences; Cr; V; crude oil

APRESENTAÇÃO

Esta tese de doutorado está dividida em 2 capítulos. No Capítulo 1 são discutidos os resultados pertinentes à compreensão e formação de interferentes isobáricos que afetam as medidas de Cr e V e da otimização do ICP-QMS-CRI em determinações quantitativas desses analitos em amostras. Para atingir esse propósito, algumas estratégias espectrométricas foram adotadas como: 1) otimização instrumental do ICP-QMS sem o emprego da CRI; 2) avaliação do emprego de gases reacional (H_2) e colisional (He) para a minimização de interferentes poliatômicos nas razões m/z empregadas para as determinações de Cr e V; 3) avaliação do emprego da padronização interna para a compensação de erros sistemáticos e randômicos durante a aquisição de sinal. Também foram estudadas as condições de um DRC-ICP-QMS para a determinação de Cr e V. No Capítulo 2 são apresentados os resultados de eficiência dos procedimentos de preparo de amostra empregados baseados em digestão assistida por micro-ondas – MAD e combustão induzida por micro-ondas – MIC. Para avaliar a eficiência de decomposição dos procedimentos empregados foram feitas: 1) determinações do teor residual de carbono e teores de cloro e enxofre em soluções de calibração, material de referência certificado de óleo lubrificante e em amostras de óleo cru de petróleo; 2) teste de recuperação de Cr e V para o material de referência certificado de óleo lubrificante. Finalmente são apresentados os resultados das determinações analíticas de Cr e V em amostras de óleo cru de petróleo obtido de diferentes poços em plataforma continental, bem como os teores dos analitos determinados por ICP-QMS-CRI e DRC-ICP-QMS, concluindo com uma breve discussão sobre as vantagens e limitações de cada espectrômetro na determinação de Cr e V.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA

INDUTIVAMENTE ACOPLADO.....	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	2
1.2 Espectrometria de massas.....	3
1.3 Fundamentos e contexto histórico.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1 Introdução de amostra.....	10
2.2 Plasma de argônio.....	11
2.3 Região de interface e extração.....	12
2.4 Analisadores de massas e detectores.....	14
2.5 Interferências espectrais e não espectrais.....	14
2.6 Estratégias analíticas e instrumentais.....	16
2.7 Cella dinâmica de reação (DRC).....	18
2.8 Interface de colisão-reação (CRI).....	20
3 OBJETIVOS.....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 Instrumentação.....	24
4.2 Reagentes, soluções analíticas de calibração empregadas.	28
4.3 Procedimentos analíticos.....	29
4.3.1 Espectros de fundo.....	29
4.3.2 Avaliação do desempenho analítico – ICP-QMS-CRI.....	32
4.3.3 Preparo de amostra e padronização interna.....	34
4.3.4 Avaliação do desempenho analítico – DRC-ICP-QMS.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
1ª PARTE – ICP-QMS-CRI.....	39
5.1 Espectros de fundo e avaliação da eficiência do cone skimmer.....	39

5.2	Espectros de fundo e avaliação da eficiência do cone de amostragem.....	45
5.3	Avaliação do desempenho do ICP-QMS-CRI para soluções contendo diferentes concentrações de carbono e cloro.....	52
5.4	Efeito da CRI sobre os sinais analíticos dos isótopos de Cr e V em diferentes meios e matrizes.....	55
5.5	Formação de óxidos e íons duplamente carregados e otimização do ICP-QMS-CRI.....	60
5.6	Emprego da padronização interna e CRI para determinação de Cr e V.....	63
6	CONCLUSÃO PARCIAL – ICP-QMS-CRI.....	69
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
2ª	PARTE – DRC-ICP-QMS.....	70
7.1	Otimização das condições instrumentais.....	70
7.2	Espectro de fundo no DRC-ICP-QMS.....	74
7.3	Determinação de parâmetros de desempenho para Cr e V em diferentes meios e sob diferentes vazões de NH ₃ na DRC.....	77
7.4	Avaliação da formação de óxidos e dupla carga em função do emprego da DRC e suas consequências em uma análise multi-elementar.....	81
8	CONCLUSÃO PARCIAL – DRC-ICP-QMS	85
	<u>CAPÍTULO 2 – APLICAÇÕES ANALÍTICAS</u>	86
9	PREPARO DE AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÕES ESPECTROMÉTRICAS.....	87
10	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO EM SISTEMAS FECHADOS.....	88

10.1	Decomposição por via úmida com aquecimento assistido por radiação micro-ondas (MAD).....	89
10.2	Decomposição por combustão induzida por micro-ondas (MIC).....	90
11	MATERIAIS E MÉTODOS	91
11.1	Amostras.....	91
11.2	Instrumentação.....	92
11.3	Reagentes e vidraria para decomposição por MIC.....	97
12	Procedimentos analíticos	97
12.1	Preparo de amostras.....	98
12.2	Decomposição de petróleo por combustão induzida por micro-ondas.....	98
12.3	Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas.....	99
13	RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
13.1	Teores de cloro e enxofre e teor residual de carbono.....	101
13.2	Avaliação dos dispositivos (CRI e DRC) na determinação de Cr e V em digeridos de petróleo.....	103
14	CONCLUSÕES – CAP. 2	109
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
	REFERÊNCIAS	113

Capítulo 1

**Espectrometria de massas com plasma
indutivamente acoplado**

1.1 – INTRODUÇÃO

Atualmente a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado é um dos métodos espectroanalíticos mais utilizados para a determinação de diversos elementos (MONTASER, 1998). O ICP-MS é empregado em diferentes setores científico-tecnológicos, principalmente nos setores petroquímico, geoquímico, saúde e ambiental devido a sua capacidade multielementar e baixos limites de detecção, variando em torno de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} para um elevado número de elementos (MONTASER, 1998; AMMANN, 2007). De qualquer forma, algumas limitações como a ocorrência de efeitos de supressão iônica e interferências isobáricas ainda são comumente relatadas para essa técnica analítica, afetando a medida de muitos elementos, principalmente os isótopos situados entre a razão m/z de 20 a 80 (MONTASER, 1998; TANNER *et al.*, 2002; THOMAS 2008). As medidas de elementos como Cr e V são afetadas pela sobreposição de sinal por espécies poliatômicas com C, S, Ar, N e Cl conforme constam na Tabela 1.1.

TABELA 1.1. Abundância natural relativa dos isótopos de Cr e V e os principais interferentes poliatômicos observados na determinação por ICP-MS na presença de Ar, C, Cl, N, O e S.

Isótopo	Abundância	Interferentes				
		Ar	S	C	N	Cl
$^{50}\text{Cr}^+$	4,35 %	$^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$	--	$^{36}\text{S}^{14}\text{N}^+$	$^{35}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	83,76 %	$^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	$^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	$^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{53}\text{Cr}^+$	9,51 %	$^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	$^{36}\text{S}^{17}\text{O}^+$	$^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$	$^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
$^{54}\text{Cr}^+$	2,38 %	$^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$	--	--	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{50}\text{V}^+$	0,24 %	$^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$	--	$^{36}\text{S}^{14}\text{N}^+$	$^{35}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$
$^{51}\text{V}^+$	99,76 %	$^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	$^{38}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$	$^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$

Desde o surgimento do primeiro equipamento comercial, muitos estudos vêm sendo conduzidos para a eliminação ou minimização de interferências espectrais e não espectrais usando diferentes estratégias para o preparo de amostra e dispositivos instrumentais (TANNER *et al.*, 2002; POZEBON *et al.*, 1998; PRAPHAIRAKSIT e HOUK, 2000; DU e HOUK, 2000; ENGSTRÖM *et al.*, 2004;

NÓBREGA *et al.*, 2006). Em alguns momentos, essas interferências e limitações causavam dificuldades para o emprego do ICP-MS em análises de rotina (TANNER *et al.*, 2002). Neste sentido, no final da década de 1990 foi proposta uma gama de dispositivos instrumentais chamados de tecnologia de celas de colisão (CCT). O CCT foi proposto como uma câmara com controle de temperatura e pressão localizada entre o conjunto de lentes iônicas e o analisador de massa quadrupolar. Através desses dispositivos puderam-se promover colisões, reações e troca de carga no feixe iônico pela injeção de diferentes tipos de gases (TANNER *et al.*, 2002; MARCUS, 2004; KOPPENAAL *et al.*, 2004). Posteriormente, outros dispositivos foram propostos como a cela dinâmica de reação (DRC) e, mais recentemente, a interface de colisão-reação (CRI). Essas estratégias instrumentais auxiliaram a disseminação e implementação do ICP-MS com filtro de massa quadrupolar (ICP-QMS) na última década (TANNER *et al.*, 2002; KOPPENAAL *et al.*, 2004; MASSON *et al.*, 2010; PEREIRA *et al.*, 2010). A popularidade alcançada pelo ICP-QMS como um método para análises em rotina para controle de qualidade e monitoramento de processos foi devido à maior versatilidade, robustez e menor complexidade operacional quando comparado ao espectrômetro de massa de alta resolução com plasma indutivamente acoplado (HR-ICP-MS). Entretanto, o instrumento ICP-QMS é mais fortemente afetado por interferências espectrais e não espectrais, necessitando de procedimentos de preparo de amostras e/ou instrumentais que minimizem as interferências espectrais e não espectrais durante determinações analíticas (RODUSHKIN *et al.*, 1998; FIELD e SHERRELL, 2003; USGS, 2012).

1.2 – Espectrometria de massa

A espectrometria de massa é uma técnica analítica instrumental que possibilita separar espécies iônicas pela razão entre a massa e a carga. Sua capacidade de identificação é usada para íons de elementos, compostos simples e moléculas complexas, como os biopolímeros de altos pesos moleculares, às vezes de massas >100.000 u.m.a (MONTASER, 1998, GINÉ-ROSIAS, 1998). É possível utilizá-la tanto em análise qualitativa por proporcionar uma identificação no espectro de massas, como em análise quantitativa por ser um processo que a intensidade de sinal ocorre proporcionalmente à concentração das espécies. Essa técnica é

considerada de grande sensibilidade podendo chegar a detectar espécies em nível de pg g^{-1} (MONTASER, 1998). Considera-se que é uma técnica universal porque serve para analisar misturas de substâncias sólidas, líquidas e gasosas e, além disso, possibilita detectar e separar as espécies na presença de matrizes complexas. Os espectros gerados durante as análises são obtidos de forma rápida, facilitando a sua aplicação no controle de processos em tempo real (MONTASER, 1998, GINÉ-ROSIAS, 1998)

A espectrometria de massas com fonte de plasma tem sido amplamente descrita na literatura (HOUK *et al.*, 1980, THOMPSON e HOUK, 1987, VANHAECKE *et al.*, 1992, TITTES *et al.*, 1994, MONTASER, 1998, TANNER *et al.*, 2002, D'ILLIO *et al.*, 2011). O acoplamento da fonte de plasma com o espectrômetro de massas apresenta a capacidade de quantificar individualmente cada isótopo abrangendo elementos desde o Li até o U com sensibilidade caracterizada por taxas de contagens de 1×10^6 contagens por segundo (c.p.s) para um isótopo completamente ionizado na concentração de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ (GINÉ-ROSIAS, 1998).

1.3 – Fundamentos e contexto histórico

A espectrometria de massas teve sua origem a partir dos experimentos de J. J. Thomson, postulando a existência do elétron em 1897. Em 1907, trabalhando conjuntamente com F. W. Aston e investigando o comportamento dos raios catódicos, foi enunciado o primeiro conceito sobre isótopos (GINÉ-ROSIAS, 1998). Em 1920, Aston aperfeiçoou o espectrógrafo parabólico proposto por Thomson em 1912, resultando no primeiro espectrógrafo de massa que se tem relato (Figura 1.1). Nesse, os átomos dos gases neônio e cloro foram ionizados e acelerados através de um cátodo oco, sob a ação de um campo magnético e de um campo elétrico, fazendo com que os íons se dispersassem, descrevendo trajetórias separadas que, ao atingir uma tela fosforescente, refletiram diferentes parábolas correspondentes aos isótopos de Ne e Cl (Figura 1.2) (GINÉ-ROSIAS, 1998).

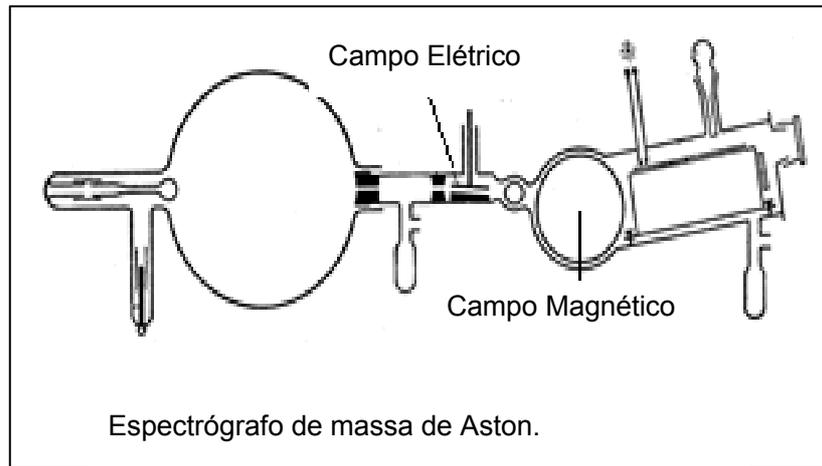


FIGURA 1.1 – Espectrógrafo de massa proposto por Aston em 1919-1920 (adaptado de <http://www.cambridgephysics.org>).

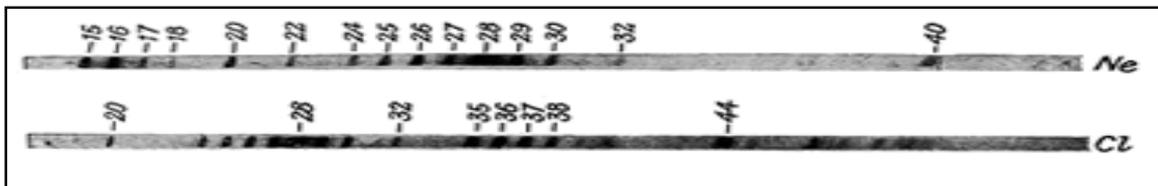


FIGURA 1.2 – Espectro de massa obtido para neônio e cloro na 1ª medida em espectrógrafo de massa Aston em 1920 (Adaptado de <http://www.cambridgephysics.org>).

Para aplicação da espectrometria de massas como método analítico para a determinação elementar é necessário uma fonte de energia para formar íons, um sistema para transportar esses íons de forma representativa para o espectrômetro, no qual são separados e enviados ao detector. Na condução dos íons, o percurso livre médio deve ser suficientemente longo, para que esses alcancem o detector sem haver colisões, as quais causariam perda e ou transformação dos íons (MONTASER, 1998). O percurso livre médio depende do tamanho dos íons e da temperatura e é inversamente proporcional ao vácuo no meio. A 25 °C, percursos livres de 2,5; 25 e 250 mm são obtidos sob vácuo de 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mbar, respectivamente (GINÉ-ROSIAS, 1998). O transporte dos íons dá-se em trajetórias dependentes de sua razão massa/carga e pela ação de campo elétrico e/ou magnético. (GINÉ-ROSIAS, 1998, MONTASER 1998, TANNER *et al.*, 2002).

Dentre as diversas fontes de energia e mecanismos para promover a ionização (i.e. ionização por impacto eletrônico ou *electron impact EI*; ionização

química ou *chemical ionization CI*; ionização por *eletrospray ESI*; ionização pela ação de *laser* etc.) destacam-se aquelas que empregam uma fonte de plasma para ionização, pois apresentam alta temperatura e energia suficiente (equivalente ao poder calórico de aproximadamente $1514,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) para a produção de íons elementares inorgânicos (GINÉ-ROSIAS, 1998).

Em 1929, Irving Langmuir definiu plasma como sendo um estado da matéria nos quais átomos ou moléculas gasosos sofrem ionização parcial com elevada densidade de elétrons quando submetidos a uma série de descargas elétricas. Na década de 1940, Babat estudou a formação e estabilidade do plasma frente a diferentes descargas capacitivas e campo eletromagnético. Em 1961, Reed propôs o emprego da tocha de quartzo para a geração de plasma (Figura 1.3). Entretanto, somente em meados da década de 1960 foram reportados os primeiros estudos envolvendo o emprego do plasma com finalidade analítica conduzidos por Fassel e Greenfield, no qual a equipe liderada por Fassel remodelou a tocha de quartzo proposta por Reed retirando o cristal de safira do conjunto. Assim, surgiu o primeiro espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Na década de 1970 foram propostas diferentes fontes de plasma com finalidades analíticas empregando diferentes gases e mecanismos de geração. A fonte de plasma produzida por acoplamento indutivo (*Inductively Coupled Plasma ICP*) e a fonte induzida por micro-ondas (*Microwave Induced Plasma MIP*) são as mais usadas em acoplamentos com espectrômetros de massas. Também, a descarga luminescente (*Glow Discharge GD*) forma um plasma de baixa pressão mantido entre dois eletrodos e é eficiente para produzir íons pelo impacto de elétrons acelerados sobre superfícies sólidas (MONTASER, 1998, GINÉ-ROSIAS, 1998).

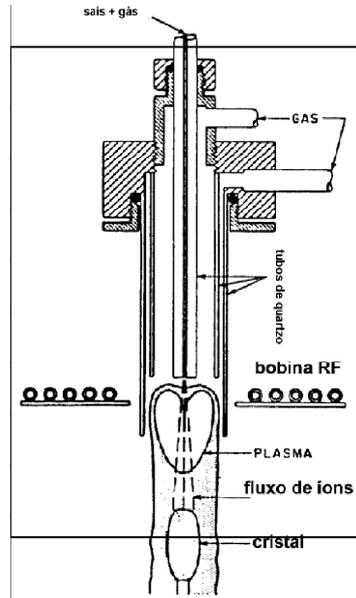


FIGURA 1.3 – Esboço da 1ª tocha de quartzo para a geração de plasma proposta por Reed (http://scheeline.scs.uiuc.edu/atomic_spectroscopy/sources.html).

A proposta do acoplamento de um espectrômetro de massas com uma fonte de plasma para a geração de íons com finalidade analítica foi primeiramente investigada por Houk e Fassel no período de 1978 a 1983, resultando no primeiro protótipo de um ICP-MS com analisador de massas quadrupolar (ICP-QMS). Após 3 anos o protótipo passou a ser fabricado em escala industrial, com a fonte de plasma, interface, analisador de massas quadrupolar e detector sendo dispostos em série (Figura 1.4) (HOUK *et al.*, 1980; HOUK e THOMPSON, 1988; MONTASER, 1998).

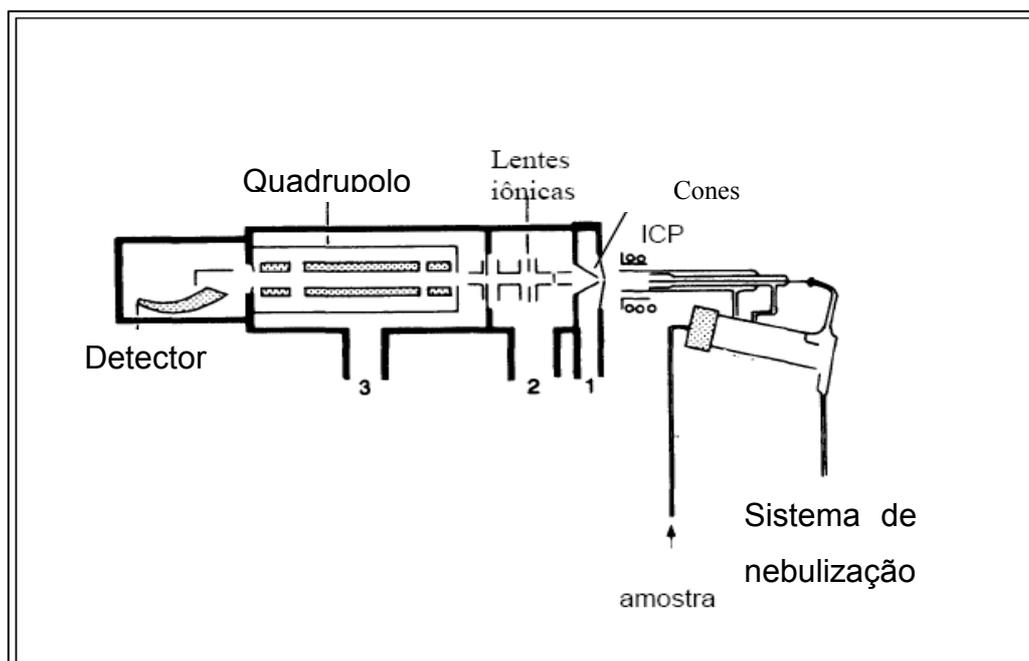


FIGURA 1.4 – Diagrama de um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado comercialmente disponível durante as décadas de 1980 e 1990 (Adaptado de JARVIS *et al.*, 1992).

A rápida aceitação desse método analítico pode ser justificada pela eficiente geração de íons monovalentes em um plasma induzido de argônio. Além disso, considerando-se o reduzido número de isótopos estáveis para cada elemento químico, o espectro de massas gerado é relativamente simples e os íons são separados e detectados com alta sensibilidade em função da razão massa/carga (MONTASER, 1998, GINÉ-ROSIAS, 1998).

No início dos anos 1990 foram propostos os espectrômetros de massa com plasma indutivamente acoplado com setor de campo eletromagnético com alta resolução, possibilitando a separação espectral de muitos interferentes isobáricos e poliatômicos (HR-ICP-MS). Por apresentarem resoluções superiores aos ICP-QMS, estão menos sujeitos a interferências isobáricas e poliatômicas e apresentam melhores limites de detecção. Entretanto, a robustez e linearidade são inferiores aquelas obtidas pelo ICP-QMS e apresentam maior custo de implementação, manutenção e operação. No final da década de 1990 foram propostos diferentes analisadores de massas para o ICP-MS (i.e. por aprisionamento de íon ou *ion trap*, analisador de tempo de voo ou *time-of-flight* etc), paralelamente surgiram os primeiros ICP-QMS empregando uma câmara extra que possibilitava a inserção de gases para promoção de processos reacionais, colisionais e de transferência de

carga e, conseqüente, minimização de interferentes que causassem a sobreposição aos sinais analíticos medidos. Esses dispositivos foram classificados como celas de colisão (*Collision Cell Technologies, CCT*) (TANNER *et al.*, 2002, KOPPENAAL *et al.*, 2004). Em meados da década de 2000 foi proposto um dispositivo que possibilitava a inserção de gases para a promoção de colisão e reação na interface do ICP-QMS com o objetivo de minimizar a formação e destruir as espécies poliatômicas no momento em que as espécies iônicas são geradas no plasma e focalizadas para o interior do espectrômetro (KOPPENAAL *et al.*, 2004; SALAZAR *et al.*, 2011). Esse dispositivo foi chamado de interface de reação-colisão (*Collision-Reaction Interface, CRI*). Com o surgimento desses dispositivos (CCT e CRI) houve a popularização e amplo emprego do ICP-MS com analisador quadrupolar em linhas de produção, controle de qualidade em diferentes setores industriais, saúde e ambiental em várias partes do mundo (TANNER *et al.*, 2002, KOPPENAAL *et al.*, 2004; PEREIRA *et al.*, 2010). Até 2012 havia quase 70 ICP-MS com analisador de massas quadrupolar instalados no Brasil, sendo a Agilent, Thermo, PerkinElmer e Varian (agora Bruker) as principais fabricantes. Quase todos os ICP-QMS se encontram instalados em institutos e departamentos de pesquisa, bem como em empresas ligadas ao setor petroquímico.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Introdução de amostra

O sistema de introdução da amostra também é chamado de “calcanhar de Aquiles do ICP-MS” porque é considerado o componente com desempenho menos satisfatório do equipamento (GINÉ-ROSIAS, 1998; MONTASER 1998; THOMAS, 2008). O mecanismo de introdução de amostra pode ser dividido em duas partes: 1) a geração do aerossol usando o nebulizador e 2) posterior seleção de tamanho de gotas na câmara de nebulização (spray chamber) (THOMAS, 2008). Nesse sentido são desejáveis gotículas de 5 a 10 μm de diâmetro. Gotículas superiores a 10 μm podem desestabilizar o plasma e reduzir a formação de íons monovalentes do analito (MONTASER 1998). Devido a transferência de calor do plasma ser ineficiente para a dissociação de grandes gotas, a câmara de nebulização permite a entrada somente de gotículas diminutas no plasma (GINÉ-ROSIAS, 1998; MONTASER 1998). A segunda razão é o de promover a introdução da amostra de modo contínuo ao plasma, uma vez que a bomba peristáltica propuliona a amostra (GINÉ-ROSIAS, 1998; THOMAS, 2008).

O desenho mais comum de nebulizadores para ICP-MS é o nebulizador pneumático. Opera com pressão de Ar em 20 – 30 psi para gerar o aerossol. Dentre os diferentes modelos de nebulizadores comercialmente disponíveis os mais conhecidos são: *concêntrico*, *microconcêntrico*, *microfluxo* e *fluxo-cruzado* e o nebulizador com ranhura em V (GINÉ-ROSIAS, 1998; MONTASER 1998). Em sua maioria os nebulizadores estão calibrados para aspirar soluções contendo até 1 % de sólidos dissolvidos.

Nebulizadores pneumáticos concêntricos minimizam a instabilidade do plasma promovido pela introdução de soluções contendo baixo teor de sólidos dissolvidos (MONTASER 1998). A maior desvantagem desse arranjo é o tamanho do orifício, que pode entupir com facilidade, especialmente para amostras com matrizes complexas.

Nebulizadores com ranhura em V são ideais para matrizes complexas ou com pequenas quantidades de material não dissolvido (MONTASER 1998). Apresenta como desvantagem o fato de não ser tão eficiente quanto o nebulizador

concêntrico para a geração de gotículas do tamanho ideal para o ICP-MS (GINÉ-ROSIAS, 1998; THOMAS, 2008).

Nebulizadores de microfluxo geralmente são empregados para operar com quantidades pequenas de amostras. Operam com um vazão de aspiração menor que $0,1 \text{ mL min}^{-1}$, enquanto que os demais nebulizadores operam com vazões iguais ou superiores a 1 mL min^{-1} . Apresentam excelente resistência à corrosão, dependendo do material (GINÉ-ROSIAS, 1998; MONTASER 1998; THOMAS, 2008).

Em relação às câmaras de nebulização destacam-se dois modelos empregados em análises de rotina: 1) a câmara de *duplo passo* e 2) a câmara ciclônica. A câmara de duplo passo é a mais empregada por gerar alguns efeitos benéficos dependendo da aplicação, mas o principal benefício está na redução da formação de óxidos e na capacidade de trabalhar com solventes orgânicos (GINÉ-ROSIAS, 1998; THOMAS, 2008). Muitos outros dispositivos de introdução de amostras também têm tido aceitação tais como: nebulizadores ultrassônico, membrana de solvatação, nebulizadores com injeção direta, acessório para injeção em fluxo, vaporização eletrotérmica e ablação por laser. A hifenação de técnicas cromatográficas tem permitido a introdução de amostras para estudos de especificação (XING ee BEAUCHEMIN, 2010)

2.2 – Plasma de Argônio

O plasma induzido em argônio (Ar) vem sendo utilizado em química analítica desde a década de 1960 em função de apresentar elevada densidade eletrônica ($10^{15} \text{ e}^-/\text{cm}^3$) e energia de ionização (15,7 eV). Esse plasma é gerado em argônio gasoso sob pressão atmosférica e é mantido pela energia fornecida por uma fonte de radiofrequência de 27 ou 40 MHz, que induz um campo magnético oscilante em uma bobina de cobre (GINÉ-ROSIAS, 1998, MONTASER, 1998). Dessa forma o plasma de argônio apresenta algumas características desejáveis, tais como: *i*) elevada energia de ionização para facilitar a ionização de elementos que requerem alta energia (i.e. As, Se, P e S), *ii*) elevada condutividade térmica para transferir calor da região externa do plasma para a região central, na qual é introduzida a amostra, *iii*) condutividade térmica elevada que permite a adequada manutenção do plasma devido ao rápido resfriamento pela atmosfera circundante, *iv*) resistividade

elétrica adequada para o acoplamento com a radiofrequência aplicada e dissipação de potência e v) disponibilidade, pureza e inércia química devido à finalidade analítica. Entretanto, os isótopos de Ar causam severas interferências com isótopos de elementos analiticamente importantes, tanto pela ocorrência de interferências isobáricas, quanto pela formação de íons poliatômicos que causarão interferências em diferentes razões massa-carga (NONOSE *et al.*, 1994, TITTES *et al.*, 1994, MONTASER, 1998, TANNER *et al.*, 2002, THOMAS, 2008).

2.3 – Região de interface e extração

A região de interface provavelmente seja a zona mais crucial de um ICP-MS, onde os íons gerados no plasma devem ser amostrados com consistência e integridade elétrica pelo espectrômetro de massa, que opera sob elevado vácuo (MONTASER, 1998). A região de interface é constituída de dois ou três cones metálicos com pequenos orifícios, os quais são mantidas sob vácuo de 2 Torr com o objetivo de minimizar reações químicas envolvendo os analitos. O diâmetro deve ser grande o suficiente para maximizar o sinal analítico e evitar entupimentos. O primeiro é chamado de cone de amostragem (com diâmetro de orifício em torno de 1,0 mm) e o segundo cone é chamado de skimmer (com diâmetro de orifício em torno de 0,7 mm). Geralmente são forjados em níquel ou platina, havendo poucos relatos na literatura de emprego de cones forjados com outros materiais (ZHRAN *et al.*, 2003). Os cones estão dispostos conforme apresentado na Figura 1.5.

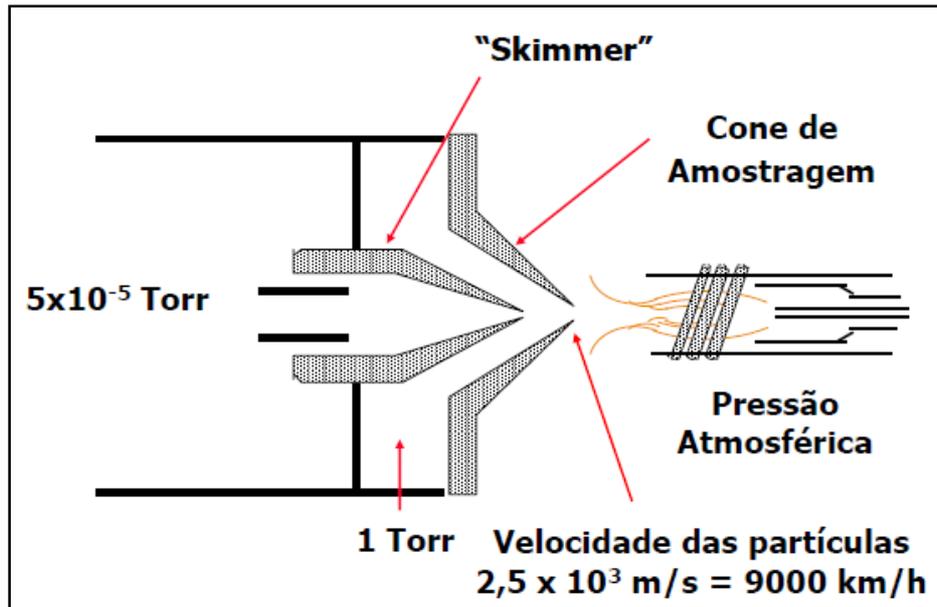


FIGURA 1.5 – Região de interface de um ICP-MS contendo os cones de amostragem e skimmer (extraído de GOMES NETO e NÓBREGA, 2010).

O papel da interface é o de transportar os íons do plasma (com pressão de 1 atm ou 760 Torr) ao espectrômetro de massas, em que a pressão é de aproximadamente 10^{-6} Torr (THOMAS, 2008). O orifício do skimmer deve estar localizado em uma posição que possibilita uma eficiente extração dos íons pelas lentes extratoras. Entretanto, o efeito do resfriamento ao longo da interface causa uma maior formação de espécies poliatômicas, principalmente espécies do tipo MO^+ (M - elemento) e, após o skimmer, ocorre um fenômeno conhecido como efeito de carga espacial devido à efeito espaço/carga, influenciando sua trajetória (MONTASER, 1998).

Na região de extração ocorre a focalização do feixe iônico promovida por lentes iônicas posicionadas entre o cone skimmer e o separador de massas através de um ou mais eletrodos controlados eletrostaticamente (THOMAS, 2008). Esses componentes têm a forma de placas, barras ou cilindros metálicos aos quais aplicam-se corrente elétrica. A função do sistema óptico iônico é o de encaminhar os íons de um ambiente em condições drásticas advindos do plasma pelos cones de interface e encaminhá-los ao analisador de massas, que se encontra sob alto vácuo.

2.4 – Analisadores de massas e detectores

O analisador de massas é a região do espectrômetro responsável pela separação dos íons em função de sua razão (m/z) massa / carga. Esse processo de seleção é realizado por diferentes maneiras, dependendo do equipamento de separação de massas (MONTASER, 1998). Embora haja diferentes meios, o objetivo geral é o de separar os íons de interesse de todos os outros elementos presentes na matriz. Esse componente é posicionado entre o focalizador iônico e o detector e é mantido sob vácuo de 10^{-6} Torr (GINÉ-ROSIAS, 1998). Assumindo que os íons emergem do focalizador iônico com certa energia cinética, eles estão prontos para serem separados de acordo com sua razão massa/carga. Há, basicamente, cinco tipos comerciais de analisadores de massa: 1) filtro de massa quadrupolar; 2) setor magnético com dupla focalização, 3) tempo de voo, 4) aprisionador iônico e 5) íon ciclotron de ressonância (WONG e COOKS, 1997, MONTASER, 1998, GINÉ-ROSIAS, 1998, THOMAS, 2008). Os detectores de massas mais empregados são: 1) multiplicador de elétrons de dinodo discreto, 2) multiplicador de elétrons de dinodo contínuo (*Channeltron*) e 3) copo de Faraday (THOMAS, 2008). Em 2010, a SPECTRO MS lançou um novo detector, constituído de com 4800 canais de dinodo para determinação simultânea. Esse detector apresenta a capacidade de detectar 75 elementos simultaneamente e aproximadamente 210 isótopos (SPECTRO, 2013)

2.5 – Interferências espectrais e não espectrais

A interferência espectral pode ocorrer pela sobreposição do sinal do analito devido a espécies poliatômicas, íons duplamente carregados e interferências isobáricas que apresente m/z similares ao do analito de interesse (TANNER *et al.*, 2002; THOMAS, 2008). Conforme mencionado por FERGUSON e colaboradores (2009) há muitos trabalhos e manuscritos que descrevem os aspectos fundamentais da geração de diferentes poliatômicos em diferentes partes do ICP-MS, principalmente no plasma, na região de interface e na região extratora das lentes iônicas. As espécies poliatômicas podem advir dos reagentes empregados na etapa de preparo de amostra, da complexidade matricial da amostra ou devido às características físico-químicas do plasma (THOMAS, 2008; FERGUSON *et al.*, 2009; HOUK e PRAPHAIRAKSIT, 2001; LEHN *et al.*, 2002; COLOMBO *et al.*, 2008).

Interferências não espectrais podem ocorrer por: i) características físico-químicas das amostras e seus efeitos sobre a introdução e nebulização em direção ao plasma; ii) sólidos dissolvidos resultantes da etapa de preparo da amostra; iii) geração, extração e modificação dos íons no plasma; iv) condução dos íons através do analisador de massas e, principalmente, v) efeitos de carga espacial e da razão massa/carga (MONTASER, 1998; TANNER *et al.*, 2002; THOMAS, 2008; PRAPHAIRAKSIT e HOUK, 2000). Esses processos de interferências podem tanto elevar quanto depreciar a intensidade do sinal analítico e estão principalmente relacionados com a complexidade matricial. Conseqüentemente, a aplicação de calibração externa e a exatidão dos resultados podem ficar seriamente comprometidas (MONTASER, 1998; THOMAS, 2008).

Por exemplo, alguns elementos como níquel e vanádio são constituintes naturais em petróleo e, conseqüentemente, podem ser encontrados nos derivados, mesmo que em concentrações traço (ng L^{-1}) (KORN *et al.*, 2007, LIENEMANN *et al.*, 2007). Normalmente o vanádio é o mais abundante dos elementos traço em petróleo, entretanto essa concentração é inferior a $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Ocorre predominantemente na forma de VO^{2+} , formando complexos organometálicos com porfirinas. A necessidade de quantificar vanádio deve-se a problemas de envenenamento de catalisadores e devido a reações indesejáveis em operações de craqueamento e refino do petróleo (AMORIM *et al.*, 2007). O cromo faz parte da composição de aços empregados no processo de estampagem a quente, constituindo cerca de 0,11 a 0,20 % m/m do aço. Esse processo é importante para a obtenção de peças com baixo peso e elevada resistência mecânica empregadas no setor automobilístico (GORNI, 2010). Nesse caso o Cr promove grande aumento da temperabilidade do aço, sendo importante para impedir a transformação bainítica e, o excesso de Cr pode levar a um material dúctil (GORNI, 2010). .. Outros aspectos que requerem o monitoramento de cromo e vanádio estão relacionados ao passivo ambiental e saúde pública (DU *et al.*, 1997, KORN *et al.*, 2007, LIENEMANN *et al.*, 2007, AMORIM *et al.*, 2007). Entretanto, para a determinação desses elementos observam-se a ocorrência de efeitos de supressão iônica e interferências isobáricas em ICP-MS, acarretando erros analíticos. Cromo tem quatro isótopos naturais: ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr e ^{54}Cr cujas abundâncias relativas são 4,35; 83,76; 9,51 e 2,38 %, respectivamente. Vanádio apresenta dois isótopos: ^{51}V com abundância relativa igual a 99,76 % e o ^{50}V cuja abundância é de 0,24 %. Para os isótopos de maior

abundância (^{52}Cr e ^{51}V) são observadas sobreposição de sinal devido a interferências isobáricas de espécies como: $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$, $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$, $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$ para o ^{52}Cr ; enquanto que para ^{51}V são observados interferências dos seguintes íons moleculares: $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$, $^{14}\text{N}^{37}\text{Cl}^+$ (MAY e WIEDMEYER, 1998).

KRUSHEVSKA e colaboradores (1998) propuseram o preparo de amostras de fluidos biológicos a partir de digestões ácidas em fase vapor em sistema fechado com o objetivo de minimizar as interferências isobáricas para a determinação de Cr e V. Foi possível a minimização de interferências isobáricas promovidas pela presença de cloreto e do carbono residual. Consequentemente, determinações exatas de V foram viabilizadas devido à baixa interferência poliatômica de cloretos em função de sua remoção. Para a determinação de Cr não foi possível propor um procedimento confiável para a determinação por ICP-QMS em amostras de sangue e plasma, pois os limites de quantificação obtidos foram superiores a $2,8 \text{ ng g}^{-1}$ em biofluidos e superior a 14 ng g^{-1} em tecidos biológicos.

2.6 – Estratégias analíticas e instrumentais

Diferentes estratégias foram propostas para a correção/compensação de interferências poliatômicas antes do surgimento dos dispositivos de reação/colisão. Dentre esses se destacam estratégias instrumentais que envolvem diferentes dispositivos para introdução da amostra bem como o emprego de técnicas hífenadas (GOMES NETO e NÓBREGA, 2010), estratégias de calibração e de preparo de amostra, emprego de equações matemáticas, dessolvatação do aerossol, eliminação de matriz, condição de “plasma frio” e espectrômetros de alta resolução (MCCURDY & WOODS, 2004). Essas estratégias podem ser efetivas na redução de alguns interferentes poliatômicos e nenhuma representa uma solução universal (MONTASER, 1998; MCCURDY & WOODS, 2004).

Algumas estratégias para a otimização instrumental também são adotadas para a minimização de interferências nas análises de amostras como o emprego de plasma “frio” e plasma “seco”. O emprego de condições de plasma frio é considerada uma prática padrão em que as condições do plasma (potência aplicada de 0,5 a 0,7 kW e vazão do gás de nebulização de 1,0 a 1,3 L min^{-1}) reduzem a

temperatura e, conseqüentemente, reduzem a ocorrência de interferências poliatômicas como $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^+$ e $^{38}\text{ArH}^+$ na determinação de elementos como $^{56}\text{Fe}^+$, $^{40}\text{Ca}^+$ e $^{39}\text{K}^+$ (THOMAS, 2008). Para análise de óleos e componentes de base orgânica costuma-se aplicar resfriamento da câmara de nebulização (tipicamente em $-4\text{ }^\circ\text{C}$), alta potência de radiofrequência (RF) (1,3 - 1,5 kW) e baixa vazão do gás de nebulização ($0,4 - 0,8\text{ L min}^{-1}$). A redução na vazão de Ar do gás de nebulização combinado com a alta potência aplicada gera um plasma com maior poder energético e proporciona maior tempo de residência no plasma para transferência de calor e promoção de processos físico-químicos envolvendo analitos e matriz (THOMAS, 2008).

A formação de espécies de óxidos pode ser problemática em alguns tipos de amostra. Para aplicações geoquímicas é comum o sacrifício da sensibilidade diminuindo-se a vazão do gás de nebulização e aumentando-se a potência de radiofrequência do plasma, visando reduzir a formação de óxidos de elementos terras raras (FALCIANI *et al.*, 2000).

Também podem ser empregados amostradores com membranas de dessolvatação, sistemas com ablação por laser e vaporização eletrotérmica para a introdução de amostras no plasma. A maior diferença entre a introdução de amostra com o emprego desses módulos e os sistemas convencionais de introdução de amostra é a geração de um aerossol “seco” livre de solventes, afetando as condições de ionização do plasma e requerendo condições operacionais diferentes do plasma “úmido” (Thomas, 2008).

Outras estratégias analíticas como o método das adições de padrão, diluição isotópica, compatibilização de matriz e padronização interna podem ser empregadas para aumentar a reprodutibilidade e exatidão dos resultados obtidos, compensando erros randômicos e sistemáticos inerente à rotina analítica (MASSON *et al.*, 2010; THOMPSON e HOUK, 1987; FINLEY-JONES e HOLCOMBE, 2009). A compatibilização de matriz poderia ser a estratégia mais interessante, entretanto a aplicação dessa estratégia é restrita a amostras com baixa complexidade matricial e elevada homogeneidade (FINLEY-JONES e HOLCOMBE, 2009). O método das adições de padrão não é aplicável para solucionar problemas de aquisição de sinais em função de interferências instrumentais devido a condições operacionais e introduz uma etapa a mais na sequência analítica, aumentando o tempo e o risco de contaminação da amostra, bem como a geração de resíduos (MASSON *et al.*, 2010;

THOMPSON e HOUK, 1987). Outra estratégia interessante é a diluição isotópica, todavia não é aplicável para elementos monoisotópicos tais como As, P e Mn por não permitir a correção do sinal devido a interferências espectrais. Por outro lado, a padronização interna é uma estratégia utilizada para compensar parcialmente a depreciação de um sinal de analítico devido aos efeitos de supressão iônica e de transporte. Tem como desvantagem a introdução de mais uma etapa na sequência analítica, podendo acarretar contaminação da amostra, entretanto, quando comparada com outras estratégias analíticas, apresenta maior aplicabilidade e segurança de execução, podendo ser interessante quando aplicado em paralelo como estratégia de calibração aliados a um procedimento de preparo de amostra eficiente, i.e. digestão ácida assistida por radiação micro-ondas e combustão induzida por micro-ondas (ENGSTRÖM *et al.*, 2004; RODUSHKIN *et al.*, 1998; THOMPSON e HOUK, 1987; FINLEY-JONES e HOLCOMBE, 2009; MARTINO *et al.*, 2000; FINLEY-JONES *et al.*, 2008; OGAWA *et al.*, 2010; VANHAECKE *et al.*, 1992; MAGALHÃES *et al.*, 2008; NOGUEIRA *et al.*, 2008; FLORES *et al.*, 2008).

2.7 – Cella dinâmica de reação (DRC)

No início da década passada, TANNER *et al.* (2002) previram que o emprego de câmaras pressurizadas com gases reacionais e/ou colisionais seria amplamente disseminado no campo científico e, principalmente, seria amplamente aceito pelo setor produtivo por promover o alto desempenho de análises multielementares conduzidas em ICP-QMS com dispositivos capazes de promover a remoção de interferências fundamentadas em reações químicas entre íons e moléculas, assistida pela aplicação de uma dada radiofrequência (TANNER *et al.*, 2002).

Reações de íon molecular têm sido amplamente investigadas ao longo de décadas, tendo sua principal aplicação em química interestelar e ionosférica (SCHIFF e BOHME, 1979, SMITH, 1992, ANICICH, 1993). Os princípios básicos que regem a cinética e reatividade são bem compreendidos (GIOUMOUSIS e STEVENSON, 1958, SU *et al.*, 1978, SU e CHESNAVICH, 1982, LIAS *et al.*, 1988, ANICICH, 1993, TANNER *et al.*, 2002). O emprego de multipolos operando com radiofrequência somente encontrou aplicação para os estudos de reações térmicas ou reações íon-molécula com energia selecionada, particularmente quando

operados em radiofrequência com baixa amplitude e elevada frequência (BOHME, 2000). Além disso, o emprego de uma câmara que funciona como uma “cela de colisão” operando em diferentes radiofrequências tem sido importante em química orgânica para a determinação de fragmentos de estruturas orgânicas em espectrometria de massas por mais de 30 anos, sendo que se costuma promover a dissociação através de colisões e, em seguida, o confinamento e transporte dos fragmentos resultantes até o detector de massas (YOST *et al.*, 1978, YOST *et al.*, 1979).

No final da década de 1980 surgiu o interesse em aplicar estratégias fundamentadas em química do íon-molecular e uso de câmaras de reação-colisão para aplicações em análise inorgânica proposta por DOUGLAS (1989), ao avaliar os perfis espectrais de diferentes soluções contendo íons terras raras e, subsequentemente, por ROWAN e HOUK (1989) ao analisar as perspectivas do emprego das celas colisionais para a minimização de interferências espectrais empregando reações-colisões em fase gasosa. Entretanto, o desenvolvimento e adaptação de um dispositivo que promovesse as reações-colisões em ICP-QMS só vieram a ser explorados anos mais tarde com maior eficiência e menor limitação tecnológica (TANNER *et al.*, 2002) quando BARINAGA e KOPPENAAL (1994) observaram a redução significativa de interferências espectrais usando um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado equipado com um filtro de massas do tipo “ion trap” (ICP-IT-MS) e verificaram que, para a formação de espécies interferentes poliatômicos predominam reações de transferência de carga em presença de vapor de água. Para a redução de espécies poliatômicas verificaram elevada eficiência de minimização ao empregar H₂, He, O₂ e CH₄ (KOPPENAAL *et al.*, 1994, EIDEN *et al.*, 1996, EIDEN *et al.*, 1997, EIDEN *et al.*, 1999).

A divulgação da primeira câmara de pressurização multipolar disponível comercialmente, especificamente para a aplicação em ICP-MS sob a forma de cela de colisão hexapolar, foi reportado por TURNER *et al.* (1997), sendo comercializado como o Micromass PlatformTM (com um dispositivo tecnológico empregado com diferente finalidade no Micromass IsoProbeTM). Originalmente, dizia-se neste trabalho que o processo de colisão e dissociação induzida era eficaz empregando He como gás colisional. Mais tarde foi utilizado H₂ como gás reacional em mistura com He. Por razões ainda pouco conhecidas verificou-se que a mistura

do gás H₂ e impurezas no gás de colisão foram os responsáveis pelos efeitos de dissociação observados. Subsequentemente, novos arranjos comerciais que empregavam a CCT foram propostos pela Perkin Elmer-SCIEX (ELAN[®] DRC[™]), Thermo Elemental (PQ ExCell[®]) e Agilent (7500c) (TANNER *et al.*, 2002). Recentemente D'ILLIO *et al.* (2011) discutiram que a eficiência analítica tem sido bem comprovada para correção de interferências espectrais para uma série de matrizes e, em termos instrumentais, há pouco o que ser aprimorado nos dispositivos baseados em CCT para rotinas analíticas.

2.8 – Interface de colisão-reação (CRI)

Mais recentemente a Varian (atualmente Bruker) lançou um equipamento com uma diferente concepção de interface (Aurora/Varian 820-MS). Há dois aspectos que diferenciam a interface proposta que se destaca pela simplicidade quando comparada aos demais arranjos:

1) a saída do skimmer e a entrada 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 (Figura 1.6).

2) há a possibilidade de introdução de H₂ ou He a partir de aberturas no primeiro cone da interface (cone de amostragem) ou no segundo cone da interface (skimmer) (Figura 1.6). Argumenta-se que esse simples arranjo promove processos colisionais e reacionais em um ambiente que ainda se caracteriza por alta densidade eletrônica e elevada temperatura, típicas do plasma.

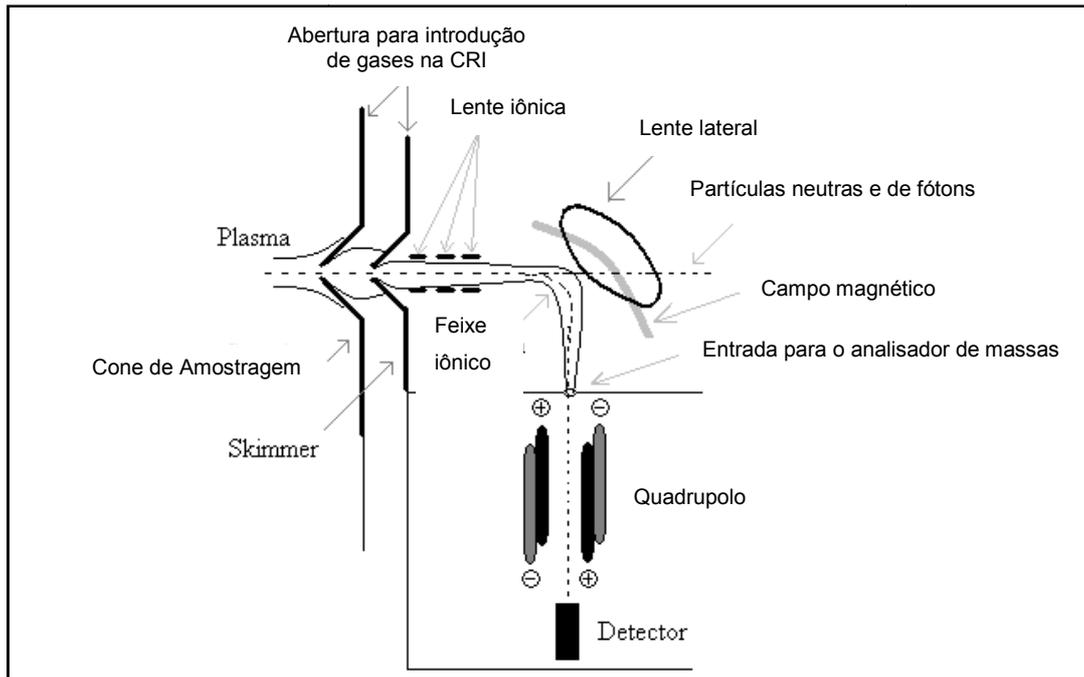


FIGURA 1.6 – Esquema de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado com interface de reação-colisão (ICP-QMS-CRI)

Esse argumento tem sido avaliado sistematicamente e a efetiva capacidade analítica desse arranjo também tem sido demonstrada em uma série de estudos que serão melhores abordados e discutidos a seguir (AM AIS *et al.*, 2010, PEREIRA *et al.*, 2010, XING e BEAUCHEMIN 2010, BÉLANGER e DUMAS, 2010, FIALHO *et al.*, 2011).

Em 2010, PEREIRA *et al.* avaliaram o desempenho analítico de um ICP-QMS equipado com interface de reação-colisão para a determinação dos isótopos $^{75}\text{As}^+$, $^{76}\text{Se}^+$, $^{77}\text{Se}^+$, $^{78}\text{Se}^+$, $^{80}\text{Se}^+$ e $^{82}\text{Se}^+$ empregando diferentes vazões de H_2 e He através dos cones de amostragem e skimmer em materiais de referência certificados de tecido de ostra e molusco. A partir dos resultados e recuperações obtidas os autores recomendaram o emprego de H_2 em uma vazão de 80 mL min^{-1} através do skimmer para a redução de poliatômicos formados por Ar e Cl na determinação de As e Se , respectivamente.

AM AIS e colaboradores (2010) avaliaram o desempenho analítico do ICP-QMS-CRI bem como do procedimento de preparo de amostras de biodiesel empregando a injeção direta de microemulsões. As microemulsões de biodiesel foram preparadas empregando Triton X-100, HNO_3 20% v/v e n-propanol para

posterior quantificação de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn. As recuperações variaram de 76,5 a 116,2 %.

XING e BEAUCHEMIN (2010) propuseram um procedimento para a especiação de Cr em amostras de água acoplando um cromatógrafo de troca iônica a um ICP-MS-CRI. Empregando uma vazão de H_2 de 70 mL min^{-1} os autores obtiveram boa repetibilidade e limites de detecção em torno de 0,02 e $0,04 \text{ ng mL}^{-1}$ para Cr(VI) e Cr(III), respectivamente. No mesmo período, BÉLANGER e DUMAS (2010) propuseram um procedimento analítico para a determinação de diferentes espécies de As em amostras de uréia e urina usando um cromatógrafo em fase líquida de alta eficiência (HPLC) hifenado a um ICP-MS-CRI. A partir de diluições das amostras de urina foi possível determinar ácido dimetilarsênico [DMA(V)], arsenito [As(III)], ácido monometilarsênico [MMA(V)] e arsenato [As(V)] com frequência de análise de aproximadamente 3 min por amostra. Para a minimização de interferentes poliatômicos, principalmente da espécie $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, foi empregada uma vazão de 60 mL min^{-1} de H_2 no skimmer, sendo obtido LOQ entre 0,003 e $0,007 \mu\text{mol L}^{-1}$ (BÉLANGER e DUMAS, 2010).

FIALHO *et al.* (2011) avaliaram o desempenho analítico de um ICP-QMS-CRI para a determinação dos isótopos de cobre (^{63}Cu e ^{65}Cu). Foram avaliadas diferentes condições de operação instrumental. Os autores observaram que, ao empregar condições de “plasma frio” e uma vazão de 20 mL min^{-1} de H_2 através do skimmer foi possível minimizar interferências espectrais causadas por $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$, possibilitando a determinação exata de cobre em amostras de folha de macieira usando os isótopos $^{63}\text{Cu}^+$ e $^{65}\text{Cu}^+$, respectivamente.

3 – OBJETIVOS

Em função do que foi abordado buscou-se avaliar de forma sistemática o desempenho da interface de colisões e reações para a redução de interferências isobáricas na determinação de cromo e vanádio. Para cada elemento as metas visadas foram: 1) avaliação dos processos de interferências espectrais e não espectrais em diferentes condições de medição; 2) avaliação do emprego dos gases He e H₂ introduzidos nos cones da interface (amostragem e skimmer) com objetivo de minimizar as interferências espectrais e, por fim, 3) contribuir para melhor compreensão dos fenômenos físicos e químicos envolvidos nos processos de geração e condução dos íons na CRI.

Buscou-se comparar e avaliar a eficiência de minimização de interferências espectrais na determinação de Cr e V em amostras de petróleo cru e em material de referência certificado de óleo lubrificante empregando um DRC-ICP-QMS e um ICP-QMS-CRI. Paralelamente avaliou-se o emprego de procedimento de preparo de amostra baseado em combustão induzida por radiação micro-ondas, visando o desenvolvimento de um procedimento simples e eficiente, que consumisse o mínimo de reagentes, minimizasse contaminações e reduzisse o tempo de digestão e manipulação da amostra pelo analista.

Por fim, comparou-se o desempenho analítico da CRI com a DRC para a determinação de Cr e V em óleo cru de petróleo e material de referência de óleo lubrificante preparados por combustão induzida por micro-ondas e digestão assistida por micro-ondas.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

As soluções e procedimentos analíticos empregados para calibração e otimização do ICP-QMS-CRI, bem como os procedimentos usados para os materiais de referência certificados (mistura de alimentos e água certificada) e padronização interna foram desenvolvidos nos laboratórios do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA).

Os procedimentos de decomposição de amostras baseados em digestão assistida por micro-ondas e combustão induzida por micro-ondas em amostras de petróleo e material de referência certificado de óleo lubrificante foram desenvolvidos no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Os procedimentos de preparo de amostra serão apresentados no Capítulo 2 da presente tese.

4.1 – Instrumentação

Foram usados dois espectrômetros de massa quadrupolar com plasma acoplado indutivamente. O primeiro emprega a interface de colisão e reação para promoção de colisões-reações durante a formação dos íons e do feixe iônico (ICP-QMS-CRI). O segundo faz uso de uma cela dinâmica de reação para a promoção de reação-colisão em uma câmara sob temperatura e pressão controladas, representado pela sigla DRC-ICP-QMS.

O ICP-QMS Varian 820-MS (Mulgrave, Austrália) é equipado com uma interface de colisão-reação (CRI) composta por cones modificados que possibilitam a introdução direta de gases (H_2 ou He) através dos cones de amostragem e/ou skimmer, atuando diretamente na zona de expansão do plasma e formação do feixe iônico localizada na região de vácuo. Para a focalização e extração de íons, o ICP-QMS-CRI apresenta um anel metálico dividido em quatro segmentos, que possibilita a criação de um campo eletromagnético parabólico. Todos os fótons e espécies neutras presentes no feixe passam através da lente lateral e são recolhido por uma bomba turbomolecular. Os íons positivos presentes no feixe iônico fazem uma trajetória de 90° , sendo conduzida para o analisador quadrupolar pela ação do anel metálico polarizado e posicionado entre a região das lentes iônicas e do analisador

de massas (Figura 1.6, página 21). Na Tabela 1.2 são apresentadas as condições de operação para o ICP-QMS-CRI em modo padrão e usando a CRI. Um amostrador automático (Varian SPS3) foi empregado para controle das amostras e soluções analíticas de referência. O sistema de introdução de amostra é composto de um nebulizador concêntrico conectado a uma câmara de nebulização tipo Scott de duplo passo, sendo operado a + 3 °C para minimizar a presença de vapor de água no aerossol gerado.

TABELA 1.2 - Parâmetros e condições operacionais empregados para avaliação da eficiência da CRI para determinação de Cr e V.

Gerador de radiofrequência	27 MHz
Potência de radiofrequência aplicada	1,4 kW
Vazão de argônio (L min ⁻¹)	
<i>Plasma</i>	18,0
<i>Auxiliar</i>	1,80
“ <i>Sheath</i> ”	0,15
Vazão do gás de nebulização	0,95 L min ⁻¹
Profundidade de amostragem	5,5 mm
Cone de amostragem	Níquel, 0,8 mm
Vazão de gases (H ₂ ou He) na CRI através do cone de amostragem	120; 160; 200; 240; 280; 320; 360; 400; 500; 800 mL min ⁻¹
Skimmer	Níquel, 1,2 mm
Vazão de gases (H ₂ ou He) na CRI através do skimmer	4; 8; 12; 16; 20; 24; 28; 32; 36; 40; 50; 80 mL min ⁻¹
Voltagem das lentes iônicas (V)	
1ª lente extratora	- 10
2ª lente extratora	- 120
3ª lente extratora	- 242
Lentes laterais	- 210
Quadrupolo	
Voltagem aplicada ao longo do detector	2900 V
Alta / Baixa resolução	0,77 AMU / 0,78 AMU
Tempo de integração do sinal	10 ms
Réplicas / amostra	5
“Uptake delay”	60 s
Tempo de estabilização	10 s
Isótopos monitorados	⁵⁰ Cr ⁺ , ⁵² Cr ⁺ , ⁵³ Cr ⁺ , ⁵⁴ Cr ⁺ , ⁵⁰ V ⁺ e ⁵¹ V ⁺

O ICP-QMS Perkin-Elmer-SCIEX, Model Elan DRC II, (Thornhill, Canadá) é equipado com cela dinâmica de reação . Para a introdução de soluções

de calibração e amostras foram empregados um nebulizador concêntrico (Meinshaird Associates, Golden, CO, EUA), uma câmara de aerossol ciclônica (Glass Expansion, West Melbourne, Austrália) e uma tocha de quartzo com tubo injetor feito em quartzo (2 mm d.i.). As condições de operação empregadas para determinações de Cr e V são apresentadas na Tabela 1.3.

TABELA 1.3 - Parâmetros e condições operacionais empregados para avaliação da eficiência da DRC para a determinação de Cr e V.

Gerador de radiofrequência	40 MHz
Potência de radiofrequência aplicada	1,3 kW
Vazão de argônio	
<i>Plasma</i>	15,0 L min ⁻¹
<i>Auxiliar</i>	1,20 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	1,10 L min ⁻¹
Profundidade de amostragem	5,0 mm
Cone de amostragem	Platina, 1,2 mm
Cone Skimmer	Platina, 0,8 mm
Vazão de NH ₃ empregado na DRC	0,3 mL min ⁻¹
Voltagem das lentes iônicas (V)	Autolens
Quadrupolo	
Voltagem aplicada ao detector	-1800 V (analógico) + 600 V (pulso)
Alta / Baixa resolução	0,70 AMU
Tempo de integração do sinal	10 ms
Réplicas / amostra	5
“Uptake delay”	50 s
Tempo de estabilização	10 s
Isótopos monitorados	⁵² Cr ⁺ , ⁵³ Cr ⁺ e ⁵¹ V ⁺

4.2 – Reagentes, soluções analíticas de calibração

Todas as soluções foram preparadas empregando-se reagentes de grau analítico e água ultrapura (resistividade de 18,2 MΩ cm⁻¹) obtidos em um sistema Milli-Q (Millipore, Billerica, MA, EUA). Foram empregados ácidos nítrico e clorídrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) subdestilados em um subdestilador de quartzo (Milestone, Sorisole, Itália). A solução de ácido sulfúrico (Merck) empregada tinha grau analítico. A limpeza das vidrarias e materiais de polipropileno foi efetuada com sabão e água corrente, seguido de uma etapa de lavagem com água destilada e desionizada e mantidos por 24 h em banho com ácido nítrico 10% v/v para

minimizar possíveis contaminações. Soluções de calibração e padrão interno foram preparadas pela diluição de soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ dos elementos Cr e V (Tec-Lab, Hexis, São Paulo, SP, Brasil) em 0,014 mol L⁻¹ de ácido nítrico. Índio, Sc e Rh foram empregados e avaliados como padrões internos para as medidas de Cr e V em ICP-QMS-CRI. Soluções diluídas de HNO₃ e HCl subdestilados, H₂SO₄, amins terciárias (CFA-C, SpectraSol, Warwick, NY, EUA) foram empregadas para avaliação de interferentes poliatômicos contendo N, Cl, S e C, respectivamente.

Material de referência certificado de água com elementos traço (NIST-1643e) foi utilizado para avaliar a exatidão do procedimento quando as seguintes condições foram testadas: i) emprego de padronização interna e CRI; ii) somente o emprego da CRI; iii) emprego de equações matemáticas de correção e padronização interna e iv) emprego de correção matemática sem padronização interna. Foram empregados diferentes tipos de gás (He ou H₂) sob diferentes vazões (Tabela 1.2) para promover a eliminação dos interferentes poliatômicos por processos de colisão-reação. Ambos os gases (He e H₂) tem pureza igual a 99,995 % (White Martins, Sertãozinho, SP, Brasil). Argônio líquido (99,995% de pureza) para geração e manutenção do plasma foi fornecido pelo mesmo fabricante. Diluições em 10 vezes de digeridos de material de referência contendo elementos traço em uma matriz composta por uma mistura de alimentos da dieta humana (MFD-HPS Mixed Food Diet – High Purity Standards, EUA) também foram utilizados para checar a exatidão do procedimento analítico desenvolvido e avaliar a eficiência da CRI e da padronização interna.

4.3 – Procedimentos analíticos

4.3.1 – Espectros de fundo

Por serem geralmente empregadas nos mais diversos tipos de preparo de amostra as soluções ácidas foram objetos de estudo. Determinaram-se os espectros de fundo para o plasma, água desionizada e soluções ácidas de HNO₃ 2% v/v, HCl 2% v/v e H₂SO₄ 2% v/v. Os espectros de massas dessas soluções foram obtidos operando o instrumento Varian 820-MS com e sem a introdução dos gases H₂ e He na interface. Os gases poderiam ser introduzidos utilizando o cone de

amostragem ou o skimmer ou ambos. A introdução desses gases teve o propósito de avaliar quais íons seriam reduzidos e/ou eliminados e quais novos íons seriam gerados. Esses gases foram introduzidos no cone skimmer sob vazões de 20, 50 ou 80 mL min⁻¹ e no cone de amostragem sob vazões de 200, 500 ou 800 mL min⁻¹ (Tabela 1.2, página 25). A seguir é apresentado um fluxograma contendo as etapas propostas para avaliar a formação de interferentes poliatômicos no ICP-QMS-CRI (Figura 1.7).

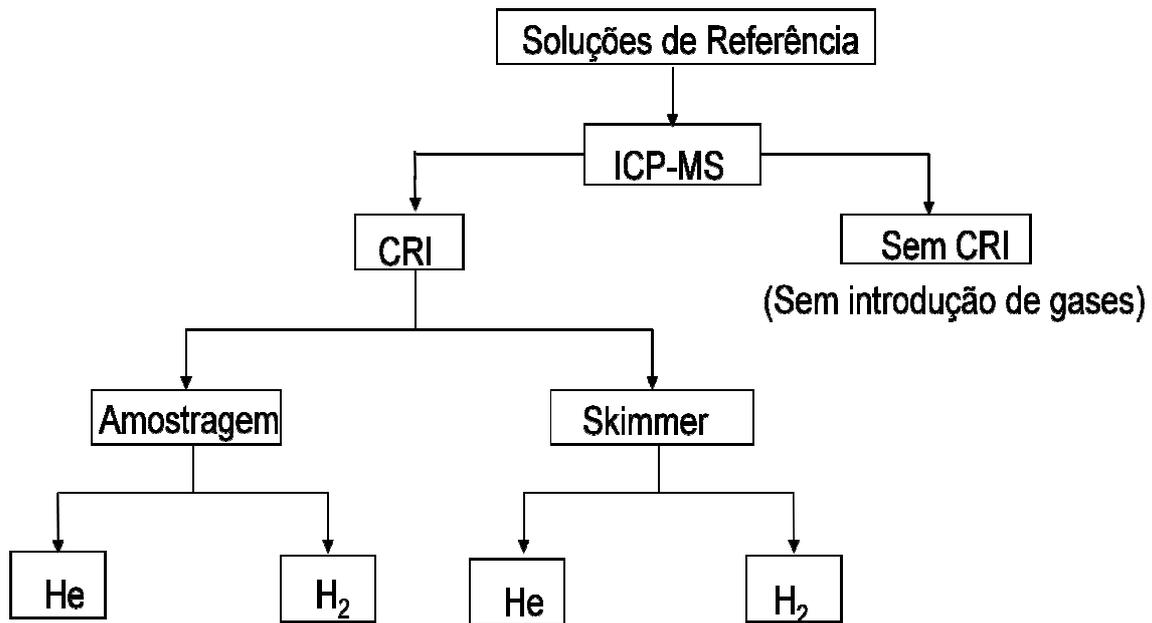


FIGURA 1.7 – Fluxograma simplificado das etapas envolvidas para a avaliação do fundo espectral e formação de interferentes poliatômicos em ICP-QMS-CRI.

Foram empregados diferentes soluções de calibração que simulassem diferentes meios ácidos com os principais elementos formadores de espécies interferentes nas razões m/z do Cr e V, bem como para a otimização das condições de operação do ICP-QMS-CRI para a determinação de Cr e V. As soluções de trabalho empregadas foram:

- 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 mg L⁻¹ Cr em 1% HNO₃ (Tubos Falcon 15,0 mL ou 50,0 mL);
- 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 mg L⁻¹ V em 1% HNO₃ (Tubos Falcon 15,0 mL ou 50,0 mL);

- 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 mg L⁻¹ S em 1% HNO₃ (Tubos Falcon 15,0 mL ou 50,0 mL);
- 1000 mg L⁻¹ Cl + 50 µg L⁻¹ Cr + 50 µg L⁻¹ V (250 µL Cr + 250 µL V + 117 µL - HCl_{conc} em 50,0 mL);
- 1000 mg L⁻¹ C (etanol absoluto) (122 µL EtOH em 50,0 mL) em HNO₃ 1 % v/v;
- Soluções intermediárias 10 mg L⁻¹ de Cr e V;
- Água destilada-desionizada;
- Sol. HNO₃ 1 e 2 % v/v;
- Sol. HNO₃ 1 e 2 % v/v + 1.000 mg L⁻¹ Cl;
- Sol. HNO₃ 1 e 2 % v/v + 1.000 mg L⁻¹ C;
- Sol. HNO₃ 1 e 2 % v/v + 1.000 mg L⁻¹ S;
- Sol. HNO₃ 1 % v/v + 50 µg L⁻¹ Cr e V;
- Sol. HNO₃ 1 % v/v + 1000 mg L⁻¹ C + 50 µg L⁻¹ Cr + 50 µg L⁻¹ V;
- Sol. HNO₃ 1 % v/v + 1000 mg L⁻¹ Cl + 50 µg L⁻¹ Cr + 50 µg L⁻¹ V;
- Sol. HNO₃ 1 % v/v + 1000 mg L⁻¹ C + 1000 mg L⁻¹ Cl;
- Sol. HNO₃ 1 % v/v + 1000 mg L⁻¹ C + 1000 mg L⁻¹ Cl + 50 µg L⁻¹ Cr + V;
- Sol. HNO₃ 1 % v/v + 0,5 % v/v CFA-C (Tubos Falcon 15,0 mL);
- Sol. HNO₃ 1 % v/v + 1,0 % v/v CFA-C (Tubos Falcon 15,0 mL);
- Sol. HNO₃ 1 % v/v + 2,0 % v/v CFA-C (Tubos Falcon 15,0 mL);
- Sol. HNO₃ 1 % v/v + 4,0 % v/v CFA-C (Tubos Falcon 15,0 mL);
- Sol. HNO₃ 1 % v/v + 6,0 % v/v CFA-C (Tubos Falcon 15,0 mL);
- Sol. HNO₃ 1 % v/v + 8,0 % v/v CFA-C (Tubos Falcon 15,0 mL);
- Sol. HNO₃ 1 % v/v + 10,0 % v/v CFA-C (Tubos Falcon 15,0 mL);
- Multi-elementar (Sol. HNO₃ 1 % v/v + 5 µg L⁻¹ Cr, V, Li, In, Ba, Ce, U).

As soluções contendo CFA-C eram ajustadas para pH 8 antes de se executar os experimentos em ICP-QMS-CRI. Os espectros de massas por DRC-ICP-QMS foram obtidos empregando-se soluções ácidas de HNO₃ 5% v/v e soluções contendo de 1000 a 5000 mg L⁻¹ de C, Cl e S na presença e ausência de Cr e V. Avaliaram-se os perfis dos espectros de fundo em função do emprego da cela de reação dinâmica introduzindo-se NH₃ como gás reacional – colisional sob diferentes vazões (0,01; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 mL min⁻¹) (Tabela 1.3, página 30).

4.3.2 – Avaliação do desempenho analítico – ICP-QMS-CRI

Foram realizados ensaios para obtenção das melhores condições de operação do ICP-MS com e sem o emprego da CRI. As determinações foram reportadas em termos de contagens por segundo (cps), razão sinal analítico / sinal de ruído (SBR) e concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) na faixa de concentração de ng/L. Os parâmetros de avaliação de desempenho analítico foram: 1) potência de radiofrequência aplicada na bobina de cobre; 2) profundidade de amostragem, referente à distância percorrida pelo íons entre o plasma até a região de interface e; 3) vazão de nebulização.

Os parâmetros foram avaliados em termos de variações dos sinais analíticos para 1) isótopos de Cr ($^{50}\text{Cr}^+$, $^{52}\text{Cr}^+$, $^{53}\text{Cr}^+$ e $^{54}\text{Cr}^+$), 2) isótopos de V ($^{50}\text{V}^+$ e $^{51}\text{V}^+$); 3) formação de dupla carga pela avaliação da razão $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$; 4) formação de óxidos pela razão CeO^+/Ce^+ e 5) isótopos de $^9\text{Be}^+$, $^{115}\text{In}^+$ e $^{232}\text{Th}^+$ com a finalidade de avaliar o comportamento dos elementos representando isótopos de massas baixa, média e elevada, respectivamente.

A partir dos experimentos realizados determinaram-se as melhores condições instrumentais em função da profundidade de amostragem e da potência de radiofrequência aplicada à bobina de cobre. Buscou-se a melhor relação entre o ganho do sinal analítico para os isótopos de Cr e V e menor formação de íons com dupla carga e de óxidos metálicos. Dois planejamentos experimentais foram propostos para maior compreensão fenomenológica e otimização das condições operacionais, considerando-se a profundidade de amostragem, a potência de radiofrequência aplicada, a vazão de nebulização e o emprego da CRI (Tabela 1.4). Para essas otimizações foram empregados soluções contendo HNO_3 1 % v/v + 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr e V e contendo concomitantes (Sol. HNO_3 1 % v/v + 1000 mg L^{-1} C, S e Cl + 1000 mg L^{-1} Cl + 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr + 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ V).

TABELA 1.4 – Avaliação dos parâmetros instrumentais do ICP-QMS-CRI para a otimização da interface de colisão-reação.

Parâmetros Analíticos	Condições de operação
Profundidade de amostragem (mm)	5 a 15 com intervalos de 0,5 mm
Potência de rádio-frequência aplicada (kW)	0,7 a 1,5 com intervalos de 0,1 kW
Vazão de gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,7 a 1,5 com intervalos de 0,05
CRI – skimmer (mL min ⁻¹ de He ou H ₂)	120; 160; 200; 240; 280; 320; 360; 400; 500; 800
CRI – sampler (mL min ⁻¹ de He ou H ₂)	4; 8; 12; 16; 20; 24; 28; 32; 36; 40; 50; 80
Isótopos monitorados	⁵⁰ V; ⁵¹ V; ⁵⁰ Cr; ⁵² Cr; ⁵³ Cr e ⁵⁴ Cr

Foram otimizadas as vazões dos gases empregados nos cones da interface (amostragem e skimmer) e para a avaliação do melhor gás a ser empregado trabalhou-se com He e H₂. As condições instrumentais escolhidas como otimizadas foram aquelas nas quais se observaram as menores razões Ba⁺⁺/Ba⁺ e CeO⁺/Ce⁺ e os menores valores de BEC, maiores valores de contagem e SBR para V, Cr, Be, In e Th. Para a otimização empregou-se solução multi-elementar (Sol. HNO₃ 1 % v/v + 5 µg L⁻¹ Cr, V, Li, In, Ba, Ce, U) Assim, as condições de contorno estabelecidas foram (Tabela 1.5):

TABELA 1.5 - Condições de contorno em função do sinal líquido, SBR e BEC.

	Parâmetro monitorado	Meta
1-	Sinal líquido	Aumentar
2-	SBR	Aumentar
3-	BEC	Diminuir

Os valores de SBR, BEC e limite de detecção (LOD) são obtidos conforme as equações 1, 2 e 3, respectivamente:

$$SBR = \frac{I_{rs} - I_{branco}}{I_{branco}} \quad (1)$$

$$BEC = \frac{C_{rs}}{SBR} \quad (2)$$

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

sendo:

SBR: razão entre sinal analítico e sinal de fundo (adimensional);

I_{rs}: intensidade do sinal analítico (cps);

I_{branco}: intensidade do sinal do branco analítico (cps);

C_{rs}: concentração do analito (ng L⁻¹ ou µg L⁻¹);

BEC: concentração equivalente ao sinal de fundo (ng L⁻¹ ou µg L⁻¹);

LOD: limite de detecção instrumental (ng L⁻¹ ou µg L⁻¹);

RSD: desvio padrão relativo (adimensional).

4.3.3 – Preparo de amostra e padronização interna

Para a calibração e análise de desempenho analítico do ICP-QMS-CRI foram empregadas soluções contendo 5 µg L⁻¹ de Ba, Be, Ce, In e Th em 1,0% v/v HNO₃. As sensibilidades para isótopos leves, médios e pesados foram verificadas monitorando-se ⁹Be⁺, ¹¹⁵In⁺ e ²³²Th⁺, respectivamente. Para avaliar o desempenho do equipamento em minimizar a geração de óxidos e íons dupla carga monitoraram-se as razões ¹⁴⁰Ce¹⁶O⁺/¹⁴⁰Ce⁺ e ¹³⁸Ba⁺⁺/¹³⁸Ba⁺, respectivamente.

Soluções diluídas em 5 e 10 vezes de digeridos de MFD (mixed food diet – mistura de alimentos) e água certificada com elementos traços (NIST 1643e), respectivamente, foram empregados para avaliar o desempenho da interface. Paralelamente, em cada solução foram adicionados In, Sc e Rh em concentrações individuais de 5 µg L⁻¹ para avaliar o desempenho da padronização interna e do efeito combinado da padronização interna e da CRI. Foram avaliados o emprego das equações de correção propostas no software do equipamento paralelamente ao emprego da CRI e padronização interna.

4.3.4 – Avaliação do desempenho analítico – DRC-ICP-QMS

A avaliação do desempenho instrumental foi feita em duas etapas. A 1ª sem o emprego da DRC e a 2ª etapa para aqueles elementos que necessitam do emprego da cela dinâmica de reação para o bom desempenho e confiança das medidas. A seguir é apresentado um fluxograma contendo as etapas propostas para a avaliação do desempenho do DRC-ICP-QMS (Figura 1.8).

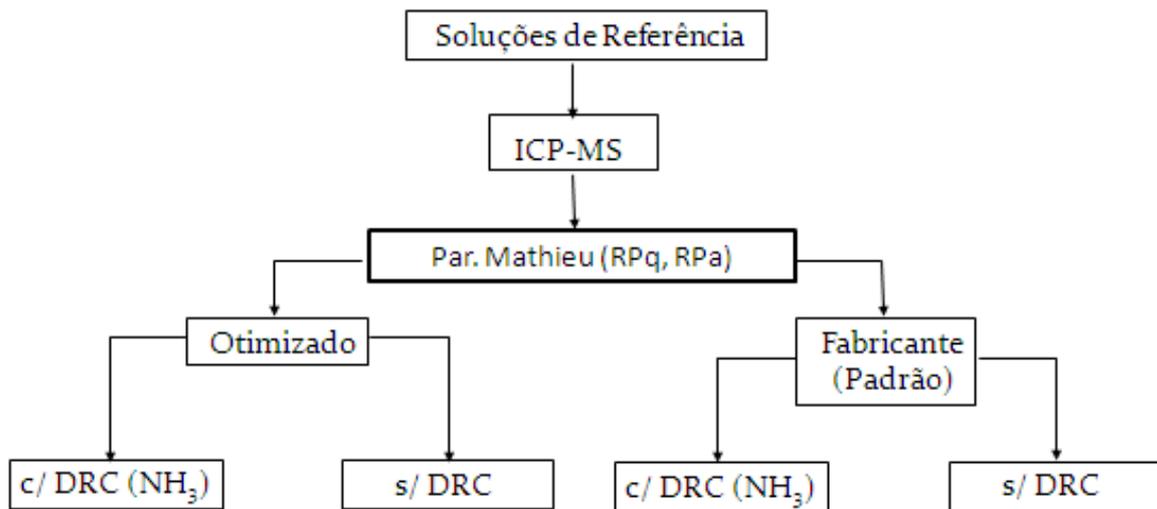


FIGURA 1.8 - Fluxograma simplificado das etapas envolvidas nos estudos de avaliação e desempenho analítico de um DRC-ICP-QMS.

As condições padrão de operação representam as condições propostas pelo fabricante no manual do equipamento para a determinação de cada analito. A verificação do desempenho diário consistia do emprego da seguinte solução de calibração: 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ Mg, In, Ce, Ba e U em 5,0% v/v HNO₃ (para DRC, DRC^{Plus} ou DRC II). Na Tabela 1.6 são apresentadas as condições mínimas que um DRC-ICP-QMS deve atender para atingir o desempenho analítico esperado.

TABELA 1.6 - Condições pré-definidas pelo fabricante para o desempenho analítico de um DRC-ICP-QMS DRC II.

	Mg > 6000 cps / 1 $\mu\text{g L}^{-1}$
Sensibilidade	In > 30000 cps / 1 $\mu\text{g L}^{-1}$
	U > 20000 cps 1 $\mu\text{g L}^{-1}$
Fundo	cps < 220
Dupla Carga e Óxidos	Ba ⁺⁺ / Ba ⁺ < 3,0 %
	LaO ⁺ / La ⁺ < 5,0 %

Empregaram-se diferentes soluções de calibração, que simularam diferentes meios ácidos com os principais elementos formadores de espécies interferentes nas razões m/z do Cr e V, bem como para a otimização das condições de operação do DRC-ICP-QMS para a determinação de Cr e V. As soluções de trabalho empregadas foram:

- 1000 mg L⁻¹ Cl (117 μL - HCl_{conc} em 50,0 mL) em HNO₃ 5 % v/v;
- 1000 mg L⁻¹ Cl + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ V (25 μL Cr + 25 μL V + 117 μL - HCl_{conc} em 50,0 mL) em HNO₃ 5 % v/v;
- 1000 mg L⁻¹ C (etanol absoluto) (122 μL EtOH em 50,0 mL) em HNO₃ 5 % v/v;
- Soluções intermediárias 10 mg L⁻¹ de Cr e V;
- Água destilada-desionizada;
- Sol. HNO₃ 5 % v/v;
- Sol. HNO₃ 5 % v/v + 1.000 mg L⁻¹ Cl;
- Sol. HNO₃ 5 % v/v + 1.000 mg L⁻¹ C;
- Sol. HNO₃ 5 % v/v + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ V;
- Sol. HNO₃ 5 % v/v + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr;
- Sol. HNO₃ 5 % v/v + 1000 mg L⁻¹ C + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ V;
- Sol. HNO₃ 5 % v/v + 1000 mg L⁻¹ Cl + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ V;
- Sol. HNO₃ 5 % v/v + 1000 mg L⁻¹ C + 1000 mg L⁻¹ Cl;
- Sol. HNO₃ 5 % v/v + 1000 mg L⁻¹ C + 1000 mg L⁻¹ Cl + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr + V;
- Multielementar (Sol. HNO₃ 5 % v/v + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr, V, Li, In, Ba, Ce, U).

Para o ajuste do equipamento empregando a DRC foram necessários:

1) calibração diária com solução de calibração multielementar; 2) otimização dos parâmetros, tais como o gás de nebulização (NEB), vazão de gás na cela (CGF), composição e vazão de uma mistura de gás (OMGF, somente quando o ICP-QMS apresenta esse módulo), voltagem (ddp) do percurso da cela (*cell path voltage* – CPV), *cell rod offset* - CRO [voltagem (ddp) aplicada ao quadrupolo da cela de reação], *quadrupole rod offset* (QRO) e o parâmetro de rejeição (RPq).

Otimizou-se somente a vazão do gás empregado na DRC empregando-se uma solução contendo $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl} + 5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ V}$ e um branco analítico contendo $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}$. Primeiramente adotaram-se as condições propostas pelo fabricante para a determinação de V empregando a DRC. Nessas condições tem-se o RPq igual a 0,7, CPV = - 26 V, QRO = - 6 V, CRO = - 2 V e NEB= $1,05 \text{ L min}^{-1}$.

A água usada para o preparo das soluções e dos reagentes foi obtida de um sistema Milli-Q (Millipore) com resistividade mínima de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Ácidos nítrico e clorídrico de grau analítico foram bidestilados em um sistema de subdestilação, modelo duoPUR 2.01E (Milestone). Ácido nítrico diluído foi empregado no preparo de soluções e na diluição de amostras. Todos os outros reagentes empregados apresentavam grau analítico. A limpeza das vidrarias e materiais de polipropileno foi efetuada com sabão e água corrente, seguido de uma etapa de lavagem com água destilada e desionizada para a retirada de resíduos de surfactantes e mantidos por 24 h em banho com ácido nítrico 10 % v/v para minimizar possíveis contaminações. Soluções de referência e padrão interno foram preparadas pela diluição de soluções a partir de estoque contendo 1000 mg L^{-1} dos elementos Cr e V (Merck, Alemanha) em $0,014 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$. Soluções diluídas de HNO_3 e HCl subdestilados, H_2SO_4 e etanol (Merck) foram empregadas para avaliação de interferentes poliatômicos contendo N, Cl, S e C, respectivamente.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor compreensão dos resultados obtidos durante a realização das atividades pertinentes ao projeto do doutorado optou-se por dividir os resultados em duas partes. Na 1ª parte são contemplados os resultados obtidos em um ICP-QMS-CRI considerando-se os perfis espectrais, otimização do sistema, padronização interna e aplicação analítica com CRM (HPS – mistura de alimentos). Na 2ª parte são apresentados os resultados obtidos em DRC-ICP-QMS que foram abordados em termos dos perfis espectrais obtidos, otimização instrumental e avaliação do emprego da DRC pela introdução de NH_3 .

Estratégias analíticas envolvendo procedimentos de preparo de amostras por decomposição em sistemas fechados para determinação de Cr e V em amostras com matrizes complexas pelo DRC-ICP-QMS e ICP-QMS-CRI serão abordados no 2º capítulo desta tese.

1ª PARTE (ICP-QMS-CRI)

Apesar da espectrometria de massas atômica oferecer várias vantagens sobre os métodos de espectrometria óptica, interferências espectroscópicas estão presentes. Dentre elas destacam-se as interferências não espectrais e espectrais. As interferências não espectrais são aquelas que ocorrem devido a fatores que afetam o transporte da amostra, eficiência da produção de íons no plasma ou que alteram a extração e condução de íons para o analisador de massas. Interferências espectrais são aquelas causadas pela sobreposição de sinais de isótopos diferentes do mesmo elemento com a mesma razão massa/carga (m/z) e aquelas que ocorrem devido a interferências isobáricas. Essas interferências causam sobreposição do sinal e são as mais difíceis de contornar em ICP-QMS, principalmente para elementos como Cr e V, objeto de estudo desta tese.

Diante de várias estratégias sugeridas para minimizar essas interferências, encontram-se a utilização de interfaces de colisão-reação (CRI). Essa estratégia foi escolhida devido à simplicidade de arranjo e também, conforme apresentado na revisão desta tese, pelo limitado uso em pesquisas que demonstrem sua efetiva aplicabilidade.

5.1- Espectros de fundo e avaliação da eficiência do cone skimmer

As Figuras 1.9 e 1.10 representam os espectros obtidos para o plasma seco e em água desionizada sem e com a introdução de H_2 através do skimmer¹.

¹ As Figuras 1.9 e 1.10 apresentadas nesta tese foram feitas em conjunto com as doutorandas Silmara R. Bianchi e Catarinie D. Pereira. Alguns espectros estão apresentados nas respectivas teses, porém as discussões são particulares para cada trabalho.

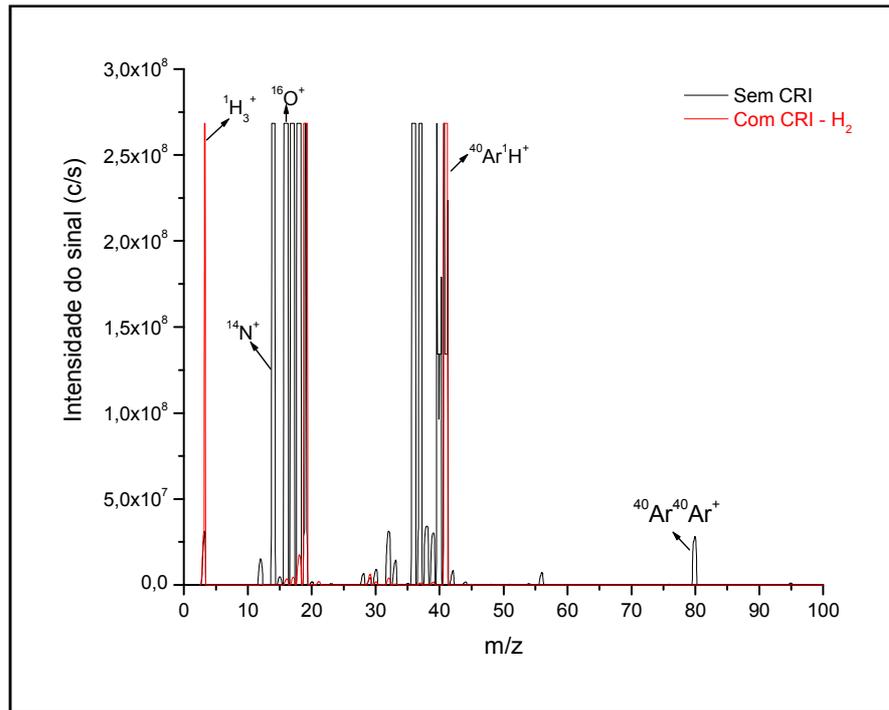


FIGURA 1.9 - Espectros de fundo do plasma seco com introdução do gás H_2 através do skimmer (80 mL min^{-1}).

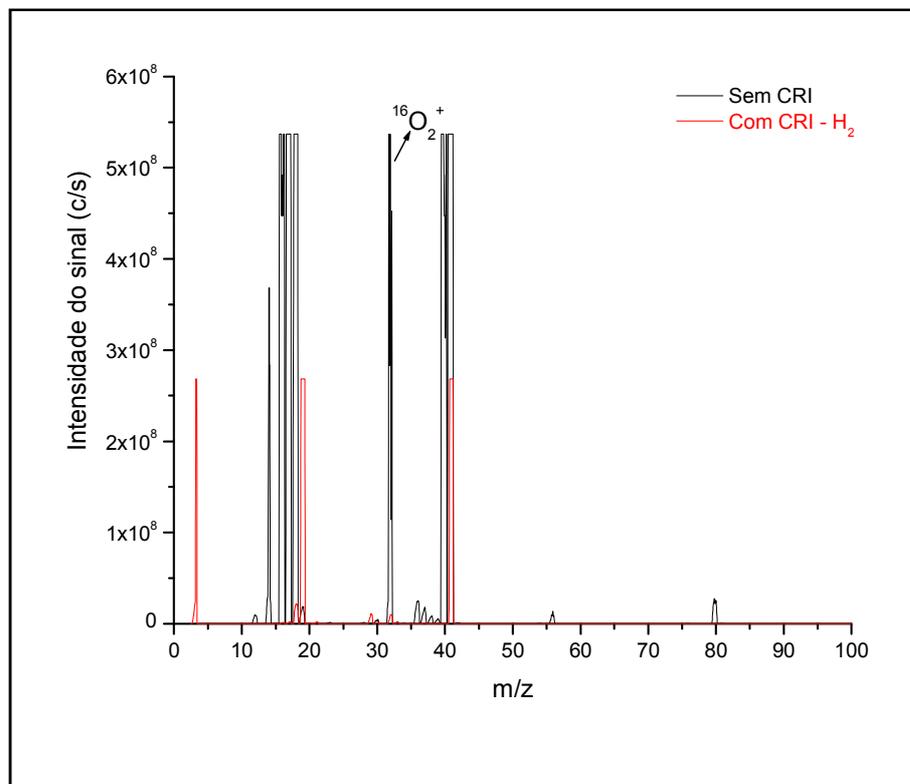


FIGURA 1.10 - Espectros de fundo da água desionizada com a introdução do gás H_2 através do skimmer (80 mL min^{-1}).

Os espectros obtidos em condições de plasma seco e somente pela introdução de água desionizada foram similares. Os principais íons formados foram: $^1\text{H}_3^+$, $^{12}\text{C}^+$, $^{14}\text{N}^+$, $^{16}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^+$, $^{38}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ e $^{40}\text{Ar}_2^+$. A introdução de H_2 favoreceu a formação de $^1\text{H}_3^+$, $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ e $^{16}\text{O}^1\text{H}^+$. Verificou-se um sinal na razão m/z 32 ($^{16}\text{O}_2^+$) que não foi observado para o plasma seco. Não foi observada a formação de espécies poliatômicas que contribuíssem para a sobreposição do sinal analítico nas razões m/z 50 a 54, i.e.: $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{38}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$, $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$, $^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$, $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$. Essa observação descarta a possibilidade de formação dessas espécies com CO_2 , CO , O_2 e N_2 advindos da atmosfera circundante ao plasma no momento da ionização dos analitos.

As Figuras 1.11 e 1.12 contêm os espectros de varredura para solução de HNO_3 2 % v/v.

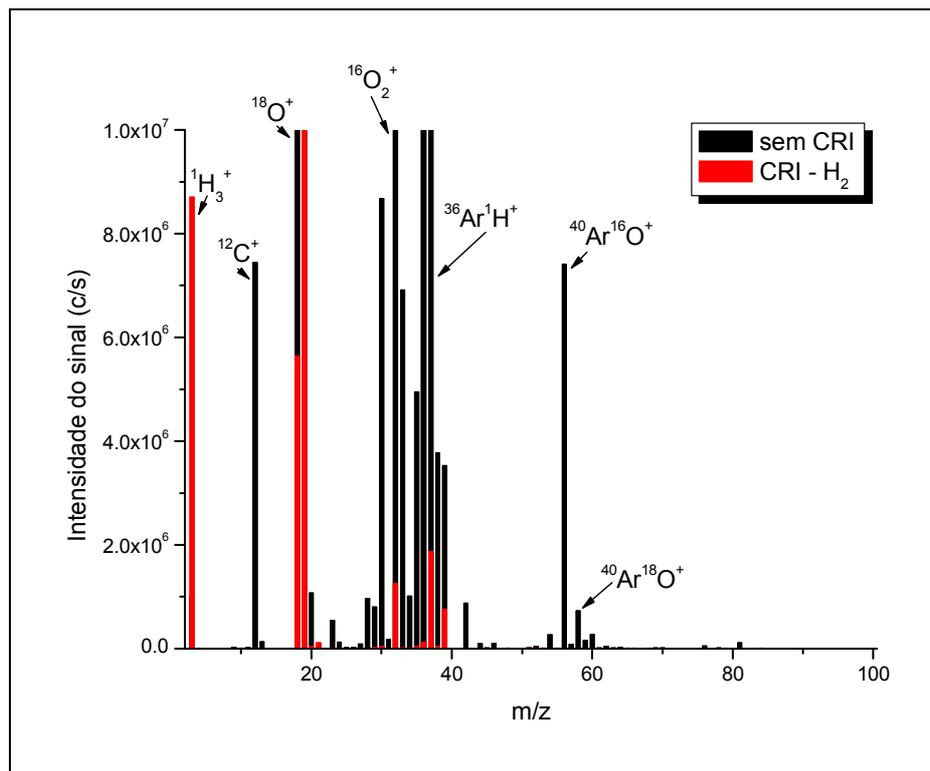


FIGURA 1.11 - Espectros de fundo de uma solução de HNO_3 2,0 % v/v com a introdução do gás H_2 através do skimmer (80 mL min^{-1}).

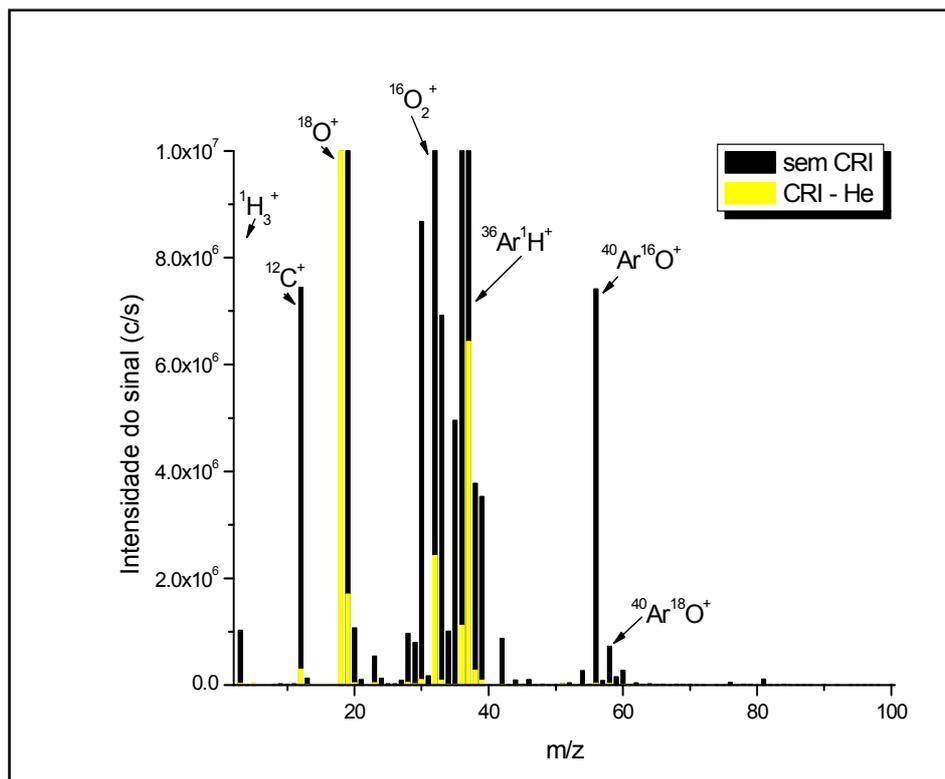


FIGURA 1.12 - Espectros de fundo de uma solução de HNO₃ 2,0 % v/v com a introdução do gás He através do skimmer (80 mL min⁻¹).

Diferentemente dos espectros observados para o plasma seco e para a água desionizada, pode-se verificar a formação de outras espécies como: ³⁶Ar¹H⁺, ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ e ⁴⁰Ar¹⁸O⁺. A princípio foi suposto que os valores de contagem na razão m/z 37 decorressem de alguma contaminação por íons cloreto, entretanto essa hipótese foi descartada porque, ao considerar a abundância natural relativa para os isótopos de Cl, os valores de contagem na razão m/z 35 (³⁵Cl, abundância de 75,77 %) deveriam ser superiores àqueles observados na razão 37 (³⁷Cl, abundância de 24,23 %). Verifica-se que a intensidade de sinal obtida na razão 35 foi de duas ordens de grandeza abaixo que para m/z 37. Analisando-se as Figuras 1.10 e 1.11 verificou que não houve a formação do poliatômico ³⁵Cl¹⁶O⁺; espécie poliatômica que mais causa sobreposição de sinal analítico na razão m/z 51 (CHRASNÝ *et al.*, 2006), nem outra espécie poliatômica que contribísse para o incremento do valor de contagem nessa razão. Esse fato ratifica a hipótese de a principal contribuição na razão m/z 37 seja devido à espécie ³⁶Ar¹H⁺. Ao introduzir H₂ verificou-se a formação da espécie ¹H₃⁺, como observado para os espectros de varredura do plasma seco e da água desionizada. As Figuras 1.13 e 1.14 representam os espectros de varredura para soluções contendo HCl 2% v/v com a introdução de H₂ e He, respectivamente,

e as Figuras 1.15 e 1.16 representam os espectros de fundo obtidos em solução contendo H_2SO_4 2 % v/v.

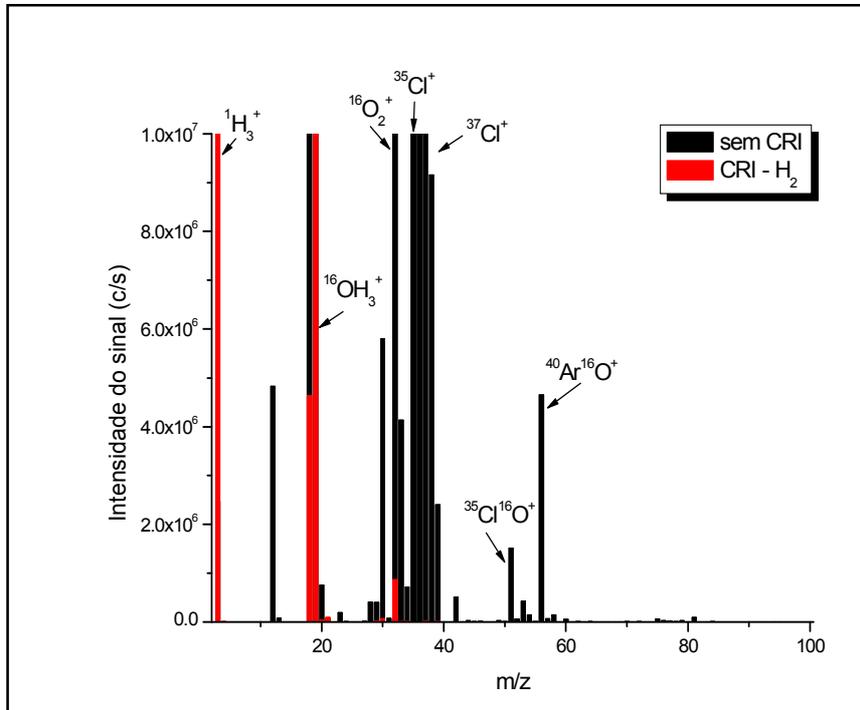


FIGURA 1.13 - Espectros de fundo de uma solução de HCl 2,0 % v/v com a introdução do gás H_2 através do skimmer (80 mL min^{-1}).

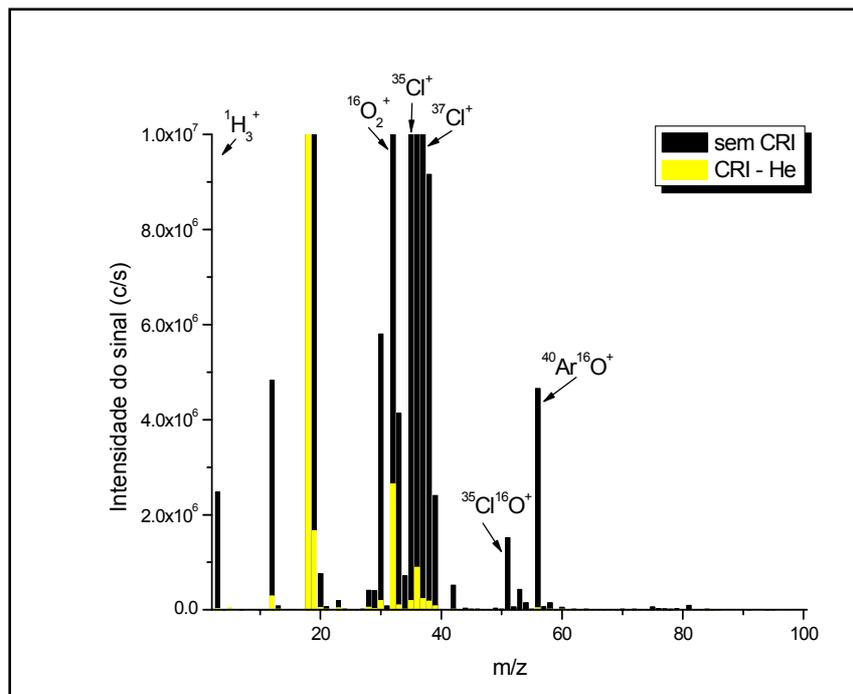


FIGURA 1.14 - Espectros de fundo de uma solução de HCl 2,0 % v/v com a introdução do gás He através do skimmer (80 mL min^{-1}).

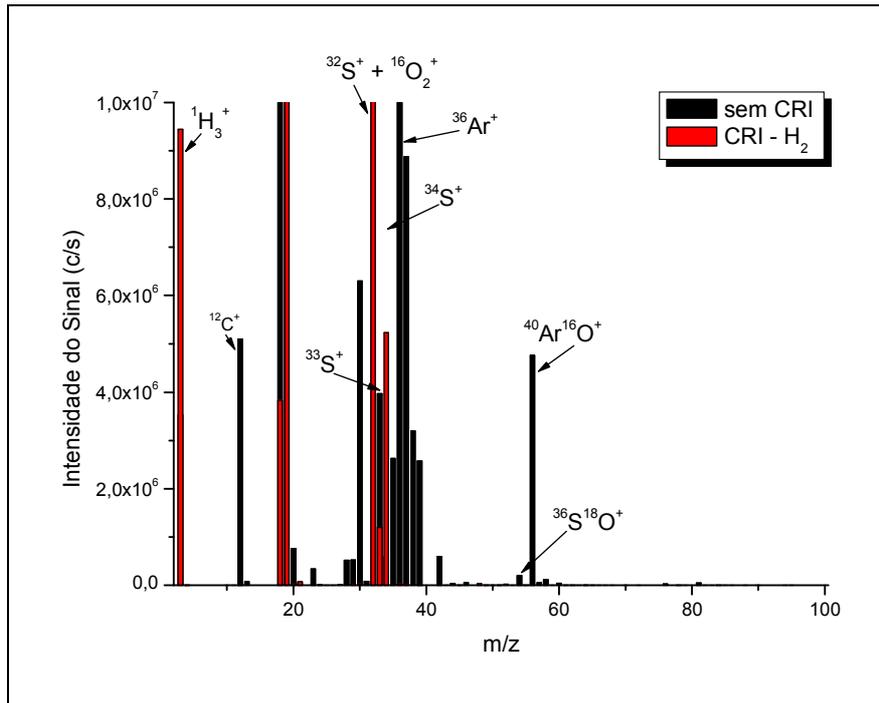


FIGURA 1.15 - Espectros de fundo de uma solução de H₂SO₄ 2,0 % v/v com a introdução do gás H₂ através do skimmer (80 mL min⁻¹).

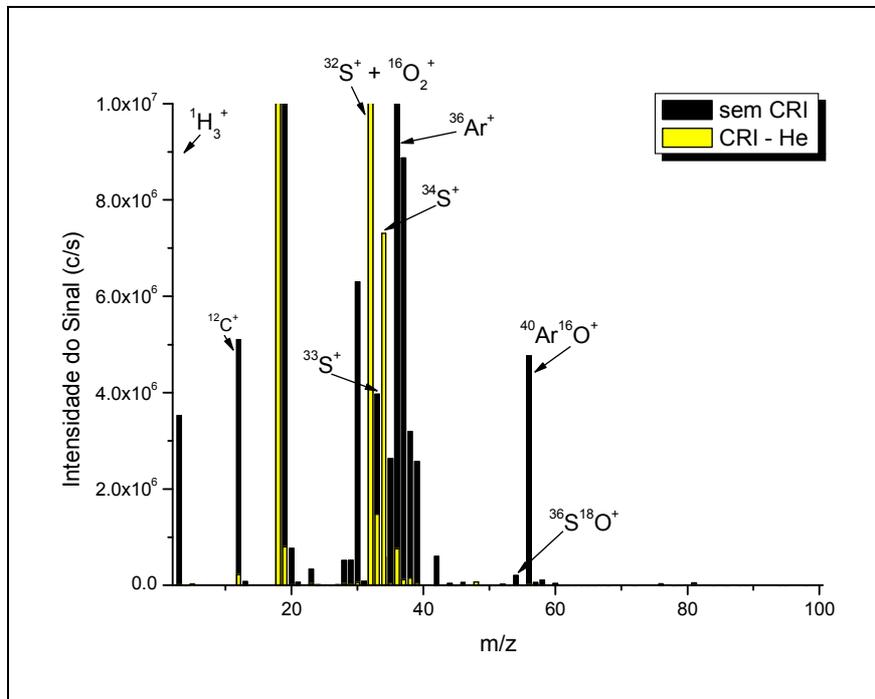


FIGURA 1.16 - Espectros de fundo de uma solução de H₂SO₄ 2,0 % v/v com a introdução do gás He através do skimmer (80 mL min⁻¹).

Tal como esperado, a introdução de HCl e H₂SO₄ no plasma gerou espectro de fundo mais complexos que aqueles observados para HNO₃, tanto para o plasma seco quanto para água. Além da presença dos íons poliatômicos citados nos espectros anteriores (Figuras 1.9, 1.10, 1.11 e 1.12), também se observa a ocorrência de novas espécies moleculares: ³⁵Cl¹⁶O⁺, ³⁶S¹⁶O⁺, ³⁷Cl¹⁶O⁺, ³⁶S¹⁸O⁺, ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺ e ⁴⁰Ar³⁷Cl⁺. Esses íons poliatômicos interferem diretamente na determinação dos isótopos ⁵¹V⁺ (mais abundante), ⁵²Cr⁺ (mais abundante), ⁵³Cr⁺, ⁵⁴Cr⁺, ⁷⁵As⁺ (monoisotópico) e ⁷⁷Se⁺, respectivamente. Essa complexidade espectral vem sendo observada em estudos prévios e diferentes estratégias analíticas vem sendo adotadas e desenvolvidas para a minimização ou redução desses interferentes em um ICP-MS com analisador quadrupolar (MONTASER, 1998, TANNER *et al.*, 2002).

Entretanto ainda há poucos estudos referentes ao emprego e desempenho da CRI para a redução dos interferentes espectrais que afetam criticamente as medidas de muitos isótopos compreendidos na razão 30 a 80 m/z (XING e BEAUCHEMIN, 2010; BÉLANGER e DUMAS, 2010; FIALHO *et al.*, 2011; VASSILEVA e HOENIG, 2011; SALAZAR *et al.*, 2011).

A introdução do gás H₂ no skimmer foi mais eficiente na redução dos íons poliatômicos derivados do Cl e S quando comparado com gás He. Considerando-se a maior eficiência do gás H₂ pode-se inferir que o processo no qual ocorre a redução/eliminação de íons como ³⁵Cl¹⁶O⁺ e ⁴⁰Ar¹⁵Cl⁺ seja preferencialmente reacional.

5.2- Espectros de fundo e avaliação da eficiência do cone de amostragem

O cone de amostragem possibilita a introdução de gases sob vazões compreendidas entre 0 a 2,0 L min⁻¹. A seguir são apresentados os espectros de fundo introduzindo H₂ e He no cone de amostragem em meios contendo HNO₃, (Figuras 1.17 e 1.18, respectivamente).

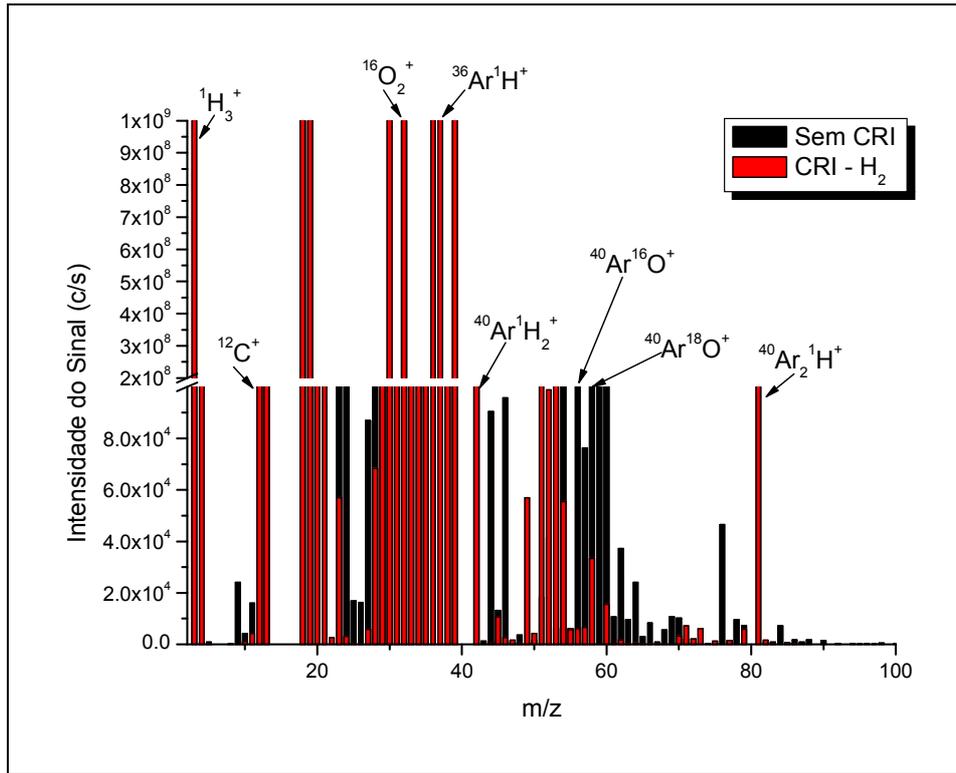


FIGURA 1.17 - Espectros de fundo de uma solução de HNO₃ 2,0 % v/v com a introdução do gás H₂ através do cone de amostragem (800 mL min⁻¹).

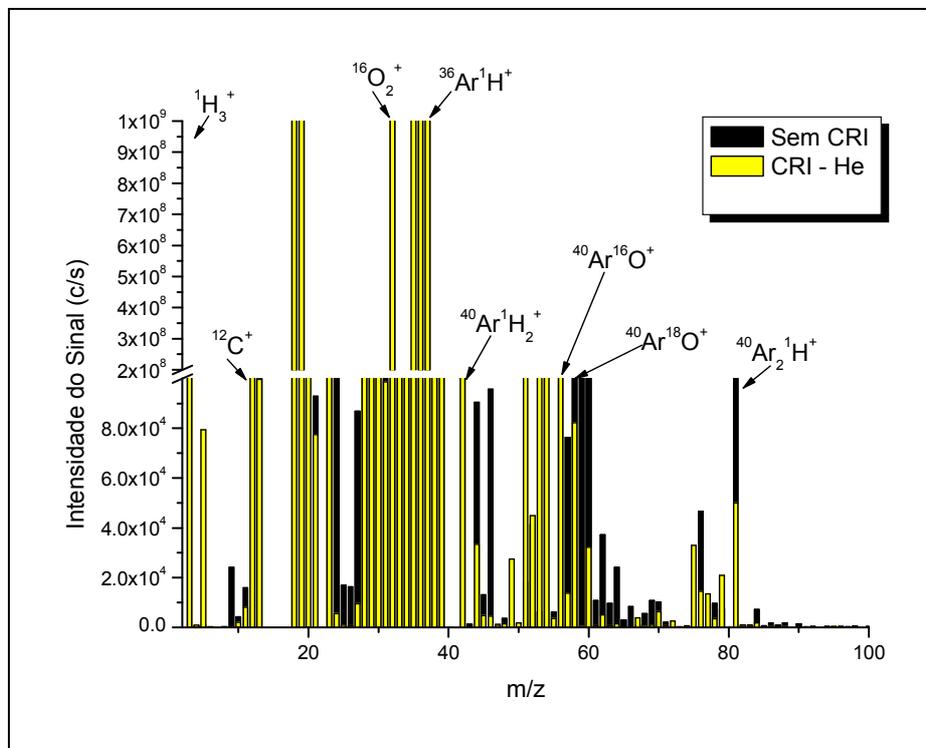


FIGURA 1.18 - Espectros de fundo de uma solução de HNO₃ 2,0 % v/v com a introdução do gás He através do cone de amostragem (800 mL min⁻¹).

Independentemente do gás introduzido no cone de amostragem pode-se observar elevada interferência espectral nas razões m/z 50, 51, 52, 53 e 54. Verifica-se o aumento da intensidade de sinal devido a poliatômicos nas razões acima citadas ao introduzir He. Possivelmente esteja havendo maior focalização do feixe iônico ao empregar um gás com características colisionais (NONOSE *et al.*, 1994; MCCURDY e WOODS, 2004). Do mesmo modo fez-se a avaliação do cone de amostragem e dos fundos espectrais obtidos a partir de soluções contendo Cl (HCl 2,0 % v/v) e S (H_2SO_4 2,0 % v/v). Os espectros são apresentados nas Figuras 1.19 a 1.22.

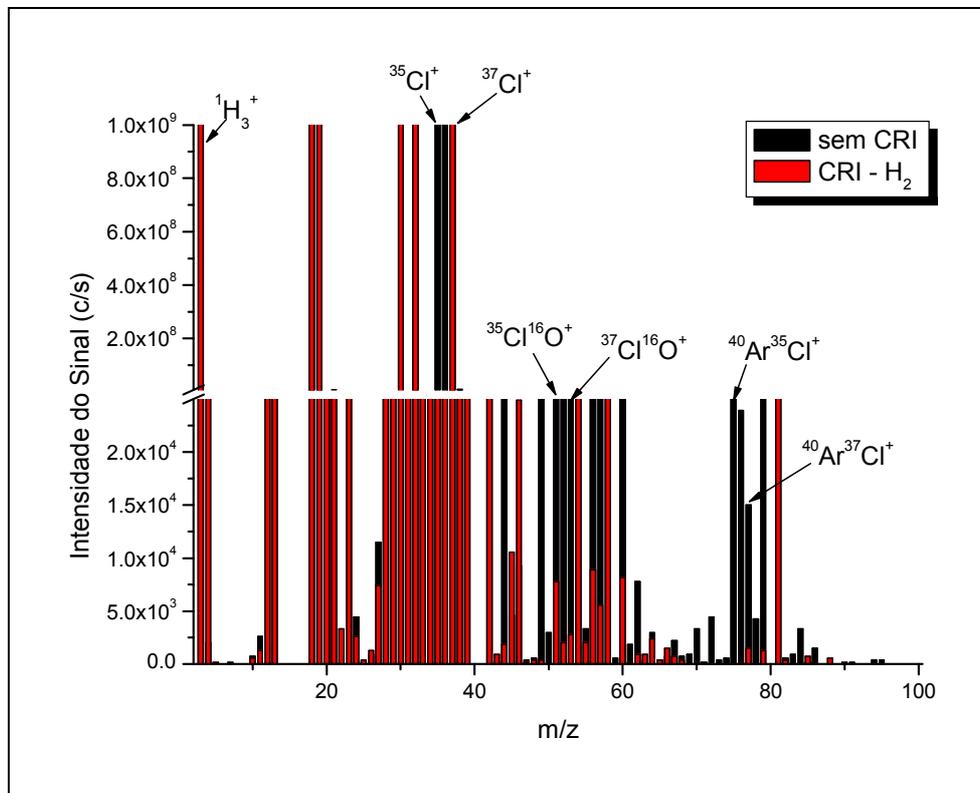


FIGURA 1.19 - Espectros de fundo de uma solução de HCl 2,0 % v/v com a introdução do gás H_2 através do cone de amostragem (800 mL min^{-1}).

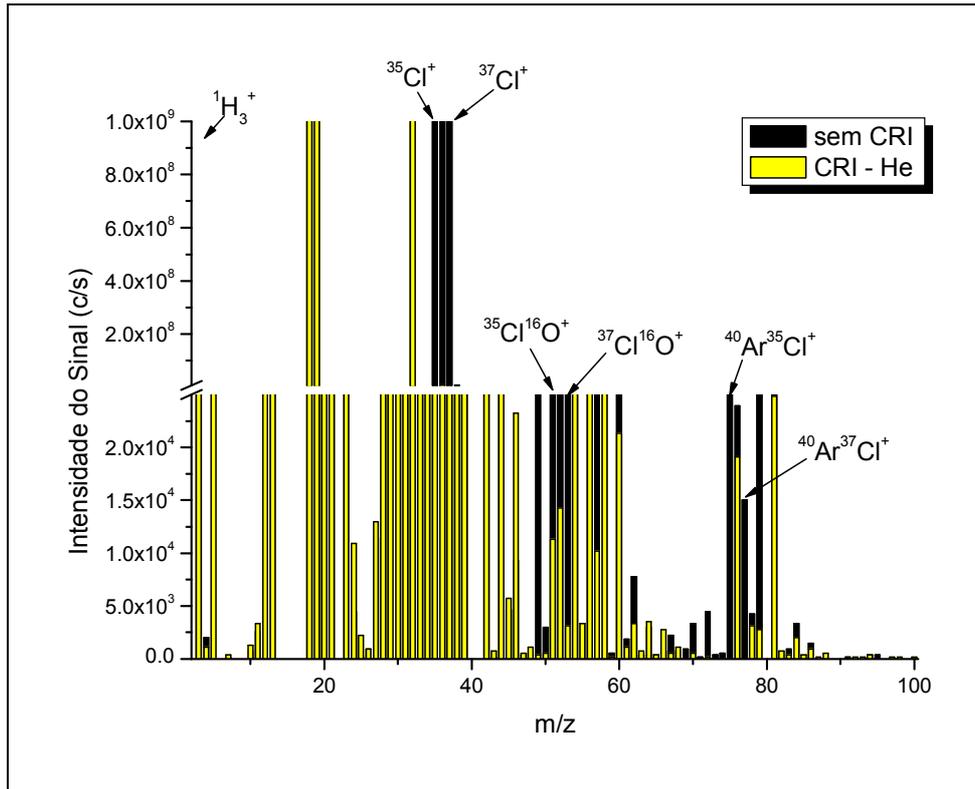


FIGURA 1.20 - Espectros de fundo de uma solução de HCl 2,0 % v/v com a introdução do gás He através do cone de amostragem (800 mL min^{-1}).

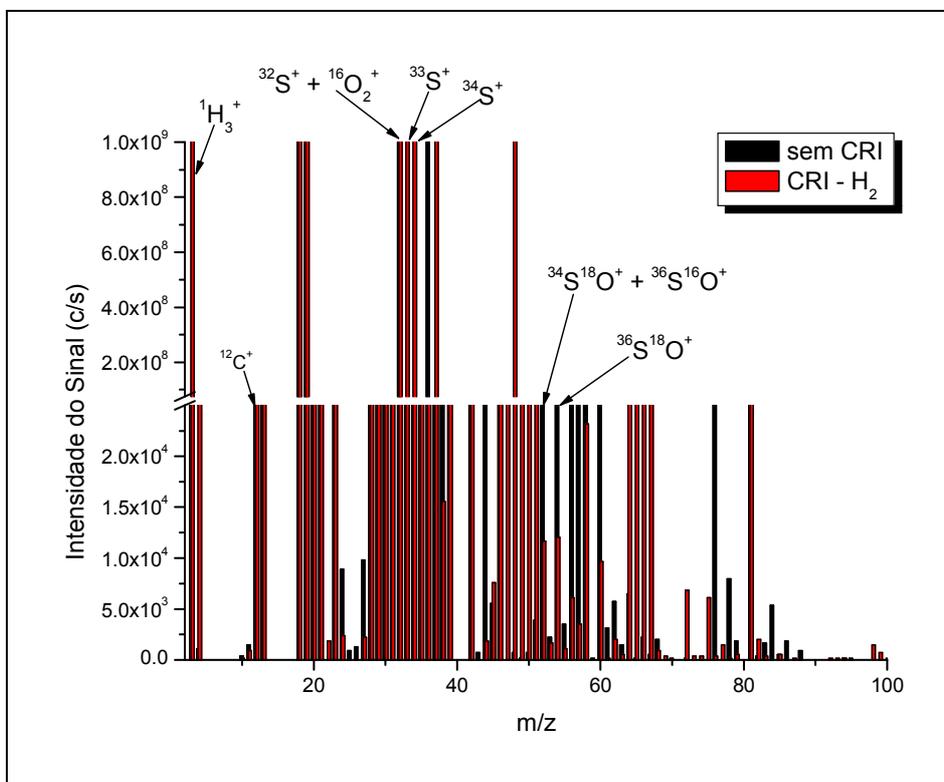


FIGURA 1.21 - Espectros de fundo de uma solução de H_2SO_4 2,0 % v/v com a introdução do gás H_2 através do cone de amostragem (800 mL min^{-1}).

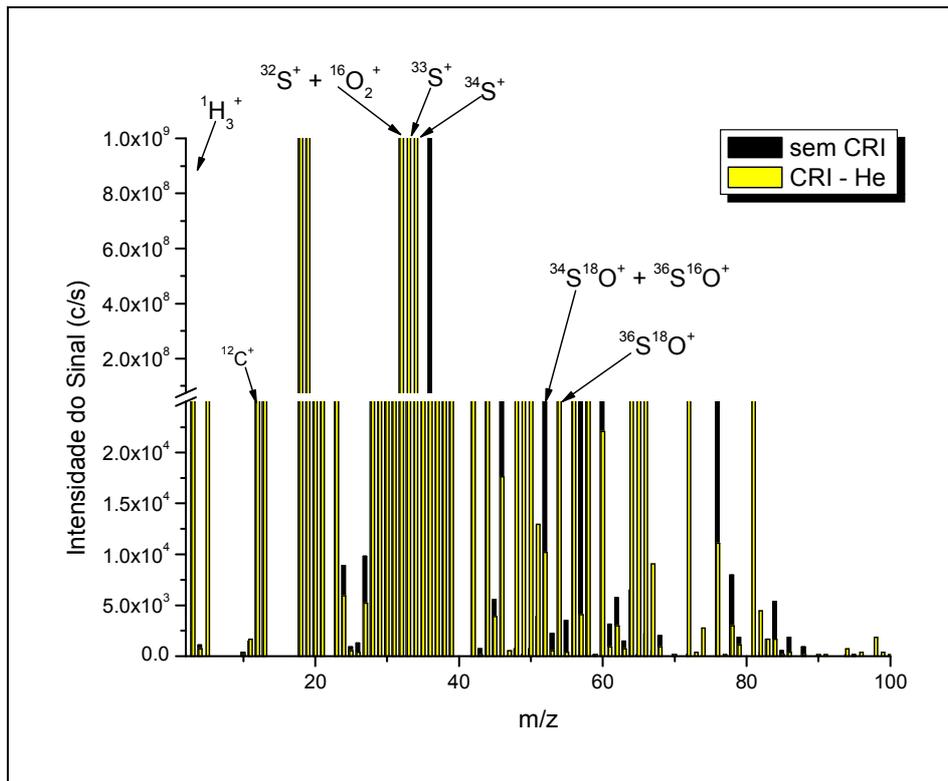


FIGURA 1.22 - Espectros de fundo de uma solução de H_2SO_4 2,0 % v/v com a introdução do gás He através do cone de amostragem (800 mL min^{-1}).

De modo geral, ao analisar os espectros de fundo para as soluções contendo HNO_3 , HCl e H_2SO_4 , respectivamente, observam-se espectros mais complexos quando se introduziu H_2 no cone de amostragem comparativamente ao cone skimmer. Essa complexidade espectral dificulta determinações quantitativas com baixos limites de detecção para elementos situados entre m/z de 28 a 42, bem como entre m/z de 50 e 55. Como observado nas Figuras 1.21 e 1.22 as interferências causadas por íons poliatômicos são mais severas em soluções contendo H_2SO_4 quando comparado com os meios ácidos contendo HNO_3 ou HCl , (Figuras 1.17 a 1.20). A quantidade de novas espécies formadas na região espectral de m/z entre 20 a 68 foi significativamente maior quando empregando o He que para quaisquer outros espectros obtidos empregando-se o cone de amostragem (Figuras 1.17 a 1.22), incluindo os espectros obtidos com o emprego de H_2 no skimmer em solução contendo H_2SO_4 (Figura 1.21).

Os espectros obtidos sob diferentes vazões dos gases através do cone de amostragem podem ser interpretados como um indicativo de que os processos que ocorrem nas diferentes regiões do plasma seriam predominantemente

colisionais, resultando em um espectro mais complexo que aqueles obtidos sem o emprego dos gases através do cone de amostragem.

Os espectros de fundo sob diferentes vazões de gases no cone de amostragem foram obtidos paralelamente aos espectros de fundo sob diferentes vazões de gases para o cone skimmer. Assim, descarta-se a possibilidade de um erro sistemático mais pronunciado devido a possíveis flutuações instrumentais causadas por condições operacionais. Desse modo observa-se maior eficiência do skimmer ao introduzir H_2 em vazões compreendidas entre 50 a 80 $mL\ min^{-1}$ para a redução de interferentes poliatômicos em diferentes regiões do espectro de massa.

Paralelamente, buscou-se avaliar o desempenho dos cones da interface empregando diferentes vazões de H_2 ou He nos cones de amostragem e skimmer somente para as razões m/z do Cr e V com soluções contendo fontes de C, Cl, S e N. A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a avaliação da eficiência do emprego dos cones em função das diferentes vazões para a razão m/z 51 em solução com HNO_3 1% v/v (Figuras 1.23 e 1.24).

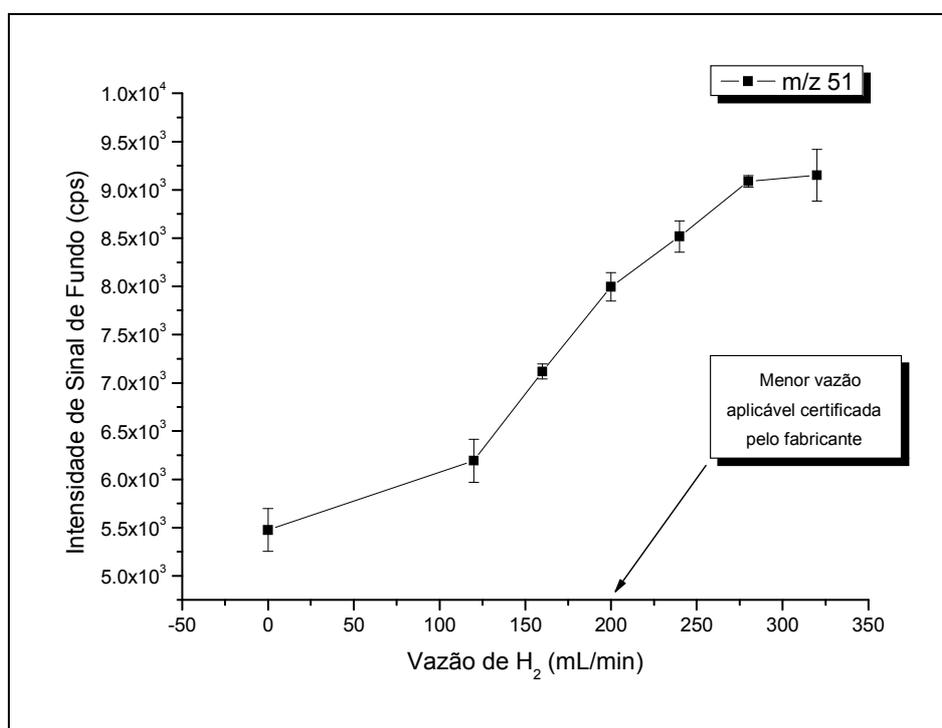


FIGURA 1.23 - Avaliação do efeito de diferentes vazões de H_2 introduzidas no cone de amostragem sobre as intensidades de sinal obtidas na razão m/z 51 em meio HNO_3 1 % v/v ($n = 4$).

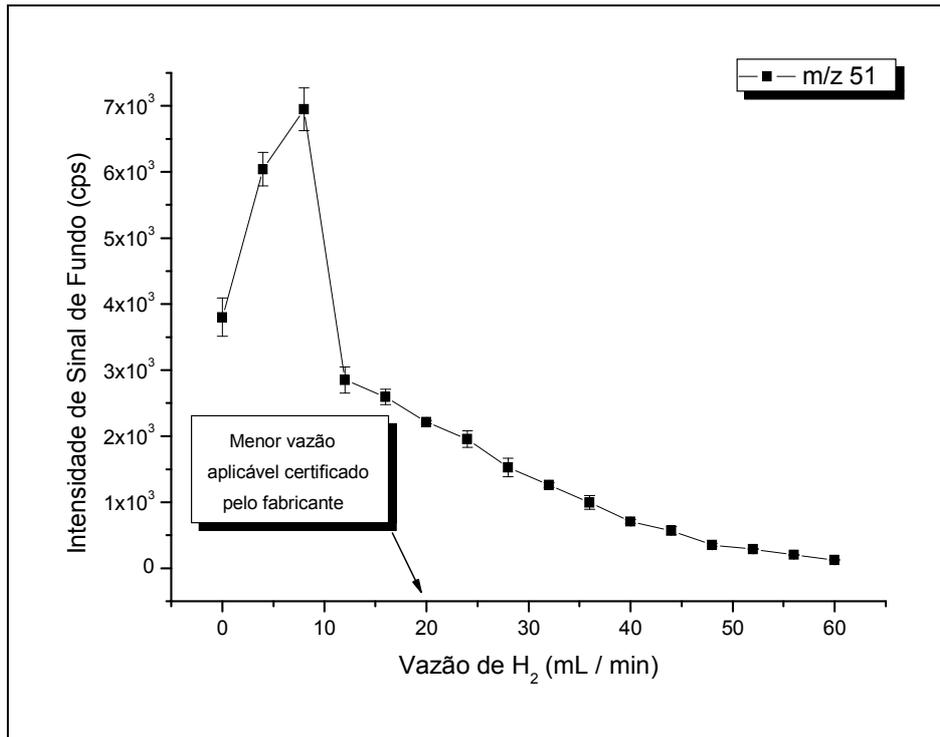


FIGURA 1.24 - Avaliação do efeito de diferentes vazões de H₂ introduzidas no cone skimmer sobre as intensidades de sinal obtidas na razão m/z 51 em meio HNO₃ 1 % v/v (n = 4).

Ao empregar H₂ nos cones de interface observa-se o incremento do sinal de fundo na razão m/z 51 para vazões compreendidas entre 0 e 5 mL min⁻¹ para o skimmer e entre 0 e 325 mL min⁻¹ para o cone de amostragem. O aumento da intensidade de sinal também foi observado em outras razões m/z, sendo um indicativo que esse incremento esteja mais relacionado ao emprego de diferentes vazões nos cones da interface que a geração de novas espécies nas razões m/z avaliadas, conforme apresentados nas Figuras 1.23 e 1.24. Deve-se mencionar que os intervalos nos quais ocorreram incrementos dos sinais analíticos compreendem vazões de gases nas quais o fabricante não assegura a adequada introdução de gases através dos cones da interface em função da precisão do controlador de vazão.

Os mesmos comportamentos foram observados nas razões m/z compreendidas entre 50, 52, 53 e 54, independentemente do gás e do cone empregados. Primeiramente foi suposto que sob baixas vazões de H₂, em ambos os cones da interface, estivesse havendo a formação do poliatômico ³⁶Ar¹⁴N¹H⁺, que contribuiria significativamente para o incremento do sinal de fundo, entretanto,

quando Cl e S estão presentes na solução, a contribuição da espécie $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$ torna-se desprezível (MAY e WIEDMEYER, 1998). Dentre as possíveis espécies catalogadas capazes de provocar sobreposição do sinal analítico na razão m/z 51 em uma solução ácida de HNO_3 1 % v/v, o poliatômico $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$ pode representar 99,63995 % do sinal de fundo gerado contra 0,360054 % para $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$. Assim, estima-se uma contribuição do poliatômico $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$ em torno de 2989 cps de 3000 cps observados quando se introduziu H_2 sob baixas vazões, independente do cone empregado para promoção de processos reacionais e colisionais. Os cálculos foram efetuados considerando a abundância natural relativa para cada isótopo e a probabilidade de formação de cada espécie no plasma. Esse tipo de estimativa vem sendo adotado por outros pesquisadores para avaliar quanto do analito é depreciado e quanto da espécie poliatômica é minimizada ao empregar diferentes tecnologias colisionais-reacionais (D'ILLIO *et al.*, 2011).

5.3 – Avaliação do desempenho do ICP-QMS-CRI para soluções contendo diferentes concentrações de carbono e cloro

Durante as determinações de Cr e V deve-se atentar às interferências não espectrais, tais como: 1) transporte da amostra; 2) sólidos dissolvidos; 3) produção de íons no plasma; 4) alteração e extração dos íons; 5) condução dos íons ao analisador de massas e 6) efeitos de carga espacial, – e interferências espectrais, nas quais são observadas sobreposições de sinal (razão m/z < 1 AMU) devido a: 1) interferências isobáricas; 2) íon de carga dupla e 3) íons poliatômicos. As interferências espectrais são mais difíceis de contornar, principalmente quando o ICP-MS apresenta arranjo quadrupolar. Ainda não há um consenso sobre as regiões em que há formação de determinados interferentes poliatômicos ou óxidos (FERGUSON *et al.*, 2009). Entretanto, é sabido que, para ser gerado, ocorrem contribuições decorrentes de condições operacionais e características físico-químicas do plasma; de concomitantes presentes na matriz e devido a reações em fase gasosa que ocorrem em alguns arranjos (NONOSE *et al.*, 1994; HOUK e PRAPHAIRAKSIT, 2001; LEHN *et al.*, 2002; FERGUSON *et al.*, 2009). Nos próximos tópicos será apresentada e discutida a formação de interferentes poliatômicos devido aos concomitantes presentes na solução e os efeitos decorrentes do emprego da CRI para determinações de Cr e V.

Nesta etapa foram obtidos espectros de fundo a partir de soluções contendo aminas terciárias (CFA-C) 2% v/v diluídas em solução de HNO₃ para avaliar as espécies formadas entre as razões m/z de 3 a 150. Empregou-se ambos os cones da interface para avaliar processos reacionais e colisionais pelo emprego de He e H₂ sob vazões de 200, 500 e 800 mL min⁻¹ nos cones de amostragem e 20, 50 e 80 mL min⁻¹ no skimmer. Buscou-se avaliar condições que pudessem minimizar as espécies poliatômicas contendo carbono que causariam sobreposição nas razões m/z 50 a 54 para Cr e V, bem como a caracterização das novas espécies formadas no intervalo espectral analisado.

Com o emprego do CFA-C pode-se avaliar os efeitos da presença de carbono e nitrogênio sobre diferentes concentrações (0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10 % v/v) para a formação das espécies poliatômicas nas razões m/z mencionadas anteriormente diluídas em solução de HNO₃ e com pH ajustado a 8,0. O branco analítico foi obtido com solução de HNO₃ (1% v/v). A partir dos dados experimentais elaborou-se um gráfico (Figura 1.25) contendo as intensidades dos sinais dos interferentes poliatômicos em função da concentração.

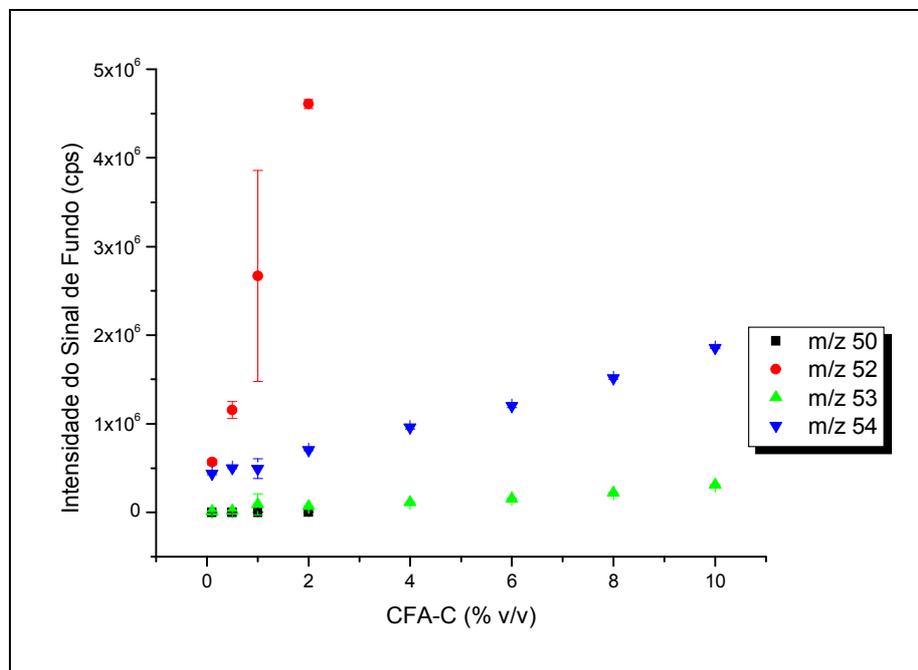


FIGURA 1.25 - Avaliação das espécies poliatômicas formadas nas razões m/z 50, 52, 53 e 54 para diferentes concentrações de CFA-C (os pontos representam valores médios e as barras verticais os desvios padrão para 5 medidas consecutivas).

Em relação às interferências isobáricas observadas para a razão m/z 50 verifica-se que medidas para soluções contendo acima de 2,0% v/v de CFA-C não foram possíveis em função da saturação do detector, possivelmente devido ao poliatômico $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$. Para a razão $m/z = 52$ observou-se a saturação do detector para as concentrações de CFA-C superiores a 1,0% v/v devido à formação da espécie $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$. Para a razão $m/z = 53$ verificou-se menor sinal de fundo, podendo-se inferir que em meio contendo carbono provavelmente será mais adequado empregar esse isótopo para a determinação de cromo. Para a razão $m/z = 54$ verificou-se um comportamento linear (coeficiente de correlação = 0,99899) crescente à medida que a concentração de CFA-C foi aumentada.

Ao empregar soluções com diferentes concentrações de HCl (0,1; 0,5; 1,0 e 2,0% v/v) buscou-se avaliar a formação de espécies poliatômicas derivadas de cloreto nas razões m/z 50 e 51. A partir dos dados experimentais elaborou-se um gráfico (Figura 1.26) para as espécies poliatômicas formadas.

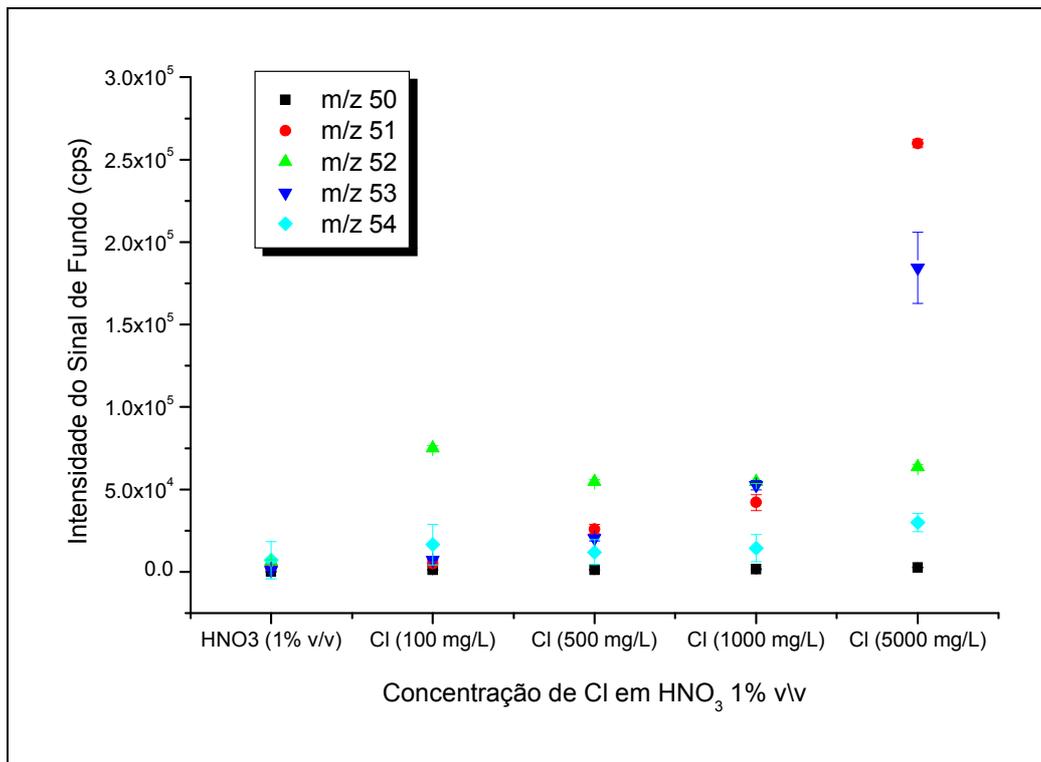


FIGURA 1.26 - Avaliação das espécies poliatômicas formadas nas razões m/z 50, 51, 52, 53 e 54 para diferentes concentrações de HCl (os pontos representam valores médios e as barras verticais os desvios padrão para 5 medidas consecutivas).

Ao analisar a distribuição das espécies verifica-se que para a razão m/z 50 não houve a formação de interferentes poliatômicos. Com relação à razão m/z 51 e m/z 53 observam-se a formação de poliatômicos para todas as concentrações de cloreto testadas em função de de interferentes poliatômicos $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ e $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, respectivamente. As contagens variaram em torno de $1,75 \times 10^6$ e $2,25 \times 10^6$ cps. Essa ordem de grandeza demonstra uma significativa interferência de baixas concentrações de cloreto sobre a determinação de V em matrizes contendo esse elemento.

5.4 – Efeito da CRI sobre os sinais analíticos dos isótopos de Cr e V em diferentes meios e matrizes

À medida que se aumentava a vazão de gases nos cones da interface verificou-se também a perda de sinal analítico em termos de contagem (cps); independentemente do cone utilizado (amostragem ou skimmer) ou do gás introduzido (H_2 ou He). Entretanto, para melhor avaliação do desempenho dos cones estudou-se o efeito das vazões empregadas sobre as razões [(sinal analítico) / (sinal de fundo)] (SBR) quando empregado o cone de amostragem (Figuras 1.27 e 1.28) e o skimmer (Figuras 1.29 e 1.30) para a quantificação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr e V em solução aquosa contendo CFA-C 1,0 % v/v em HNO_3 1,0% v/v.

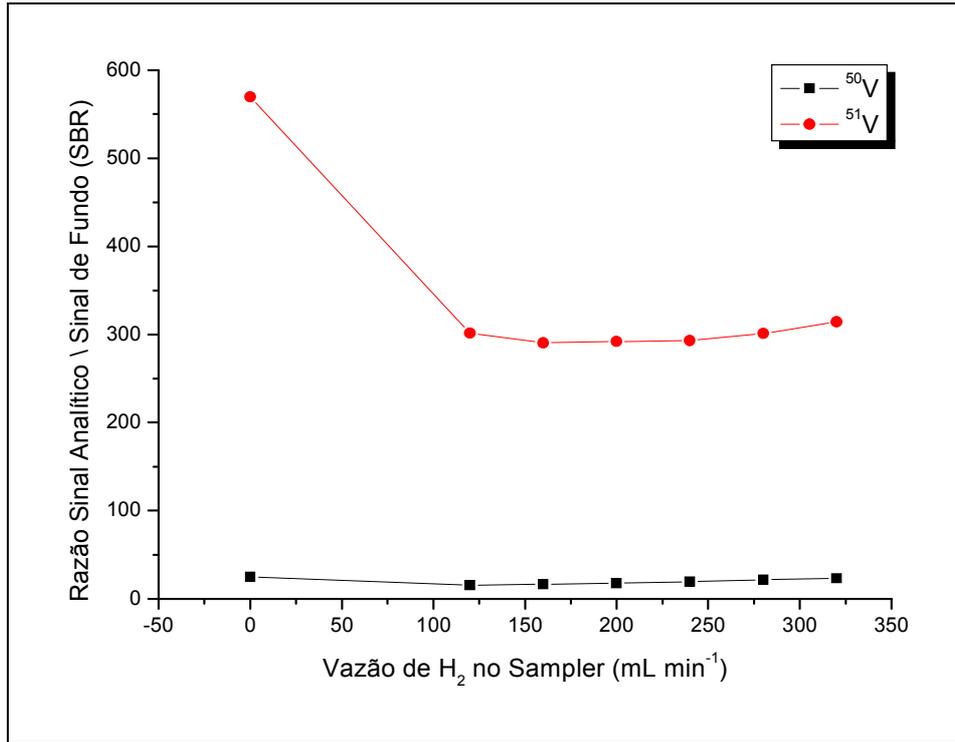


FIGURA 1.27 – Avaliação da razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR) na determinação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de V + CFA-C 1,0 % v/v em HNO_3 1,0 % v/v em diferentes vazões de H_2 aplicado no cone de amostragem.

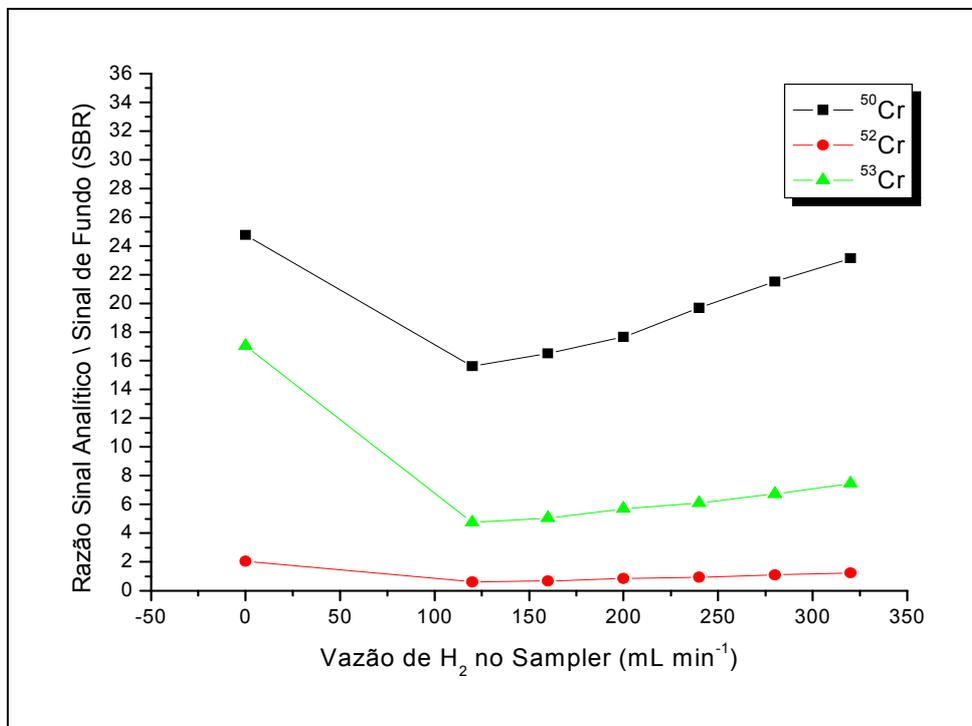


FIGURA 1.28 - Avaliação da razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR) na determinação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr + CFA-C 1,0 % v/v em HNO_3 1,0 % v/v em diferentes vazões de H_2 aplicado no cone de amostragem.

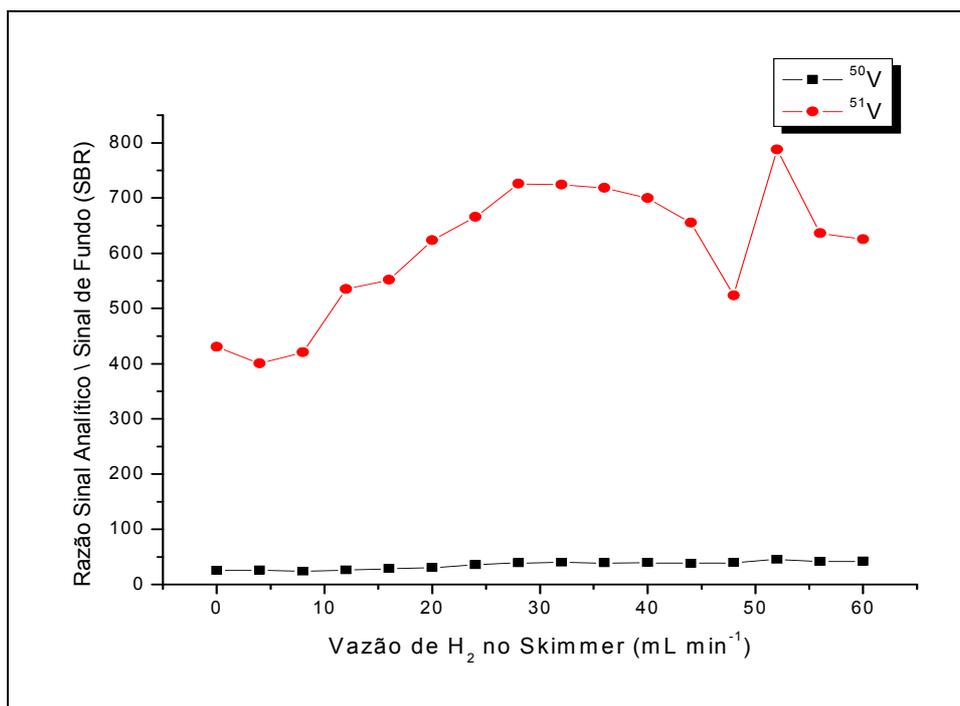


FIGURA 1.29 - Avaliação da razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR) na determinação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de V + CFA-C 1,0 % v/v em HNO_3 1,0 % v/v em diferentes vazões de H_2 aplicado no skimmer.

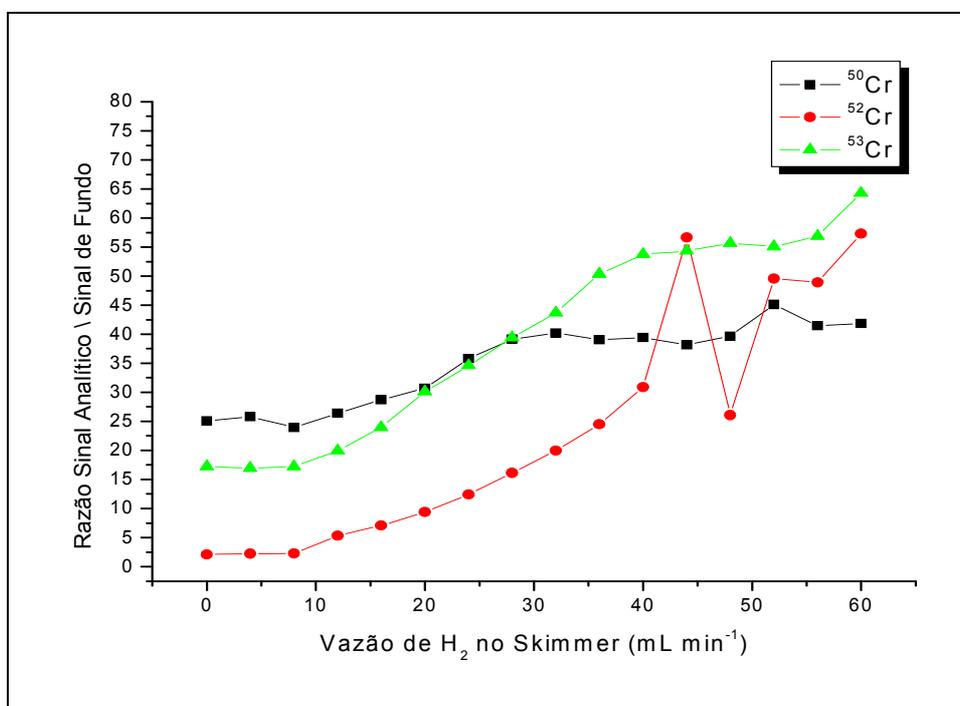


FIGURA 1.30 - Avaliação da razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR) na determinação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr + CFA-C 1,0 % v/v em HNO_3 1,0 % v/v em diferentes vazões de H_2 aplicado no skimmer.

Ao usar H₂ como gás reacional / colisional pode-se observar a redução dos valores de SBR para os diferentes isótopos empregados para a determinação analítica ao introduzi-lo através do cone de amostragem. Possivelmente esteja ocorrendo maior desfocalização do elemento que a redução de concomitantes. Em relação à introdução de H₂ através do skimmer observa-se incremento dos valores de SBR. Esse comportamento indica o melhor desempenho na introdução de H₂ no skimmer na redução de poliatômicos e do sinal de fundo e, conseqüentemente, elevação da sensibilidade na quantificação de Cr e V. Outra vantagem do emprego do H₂ no skimmer refere-se aos baixos volumes de gás introduzidos para a promoção das reações/colisões quando comparados aos volumes introduzidos no cone de amostragem. Quando o skimmer foi empregado verificou-se que os isótopos ⁵¹V⁺ e ⁵³Cr⁺ foram os melhores para a quantificação de vanádio e cromo, respectivamente. O melhor desempenho do skimmer, bem como os melhores isótopos para a quantificação de Cr e V, puderam ser comprovados ao comparar os valores obtidos de concentrações equivalentes aos sinais de fundo, BEC (Figuras 1.31 e 1.32).

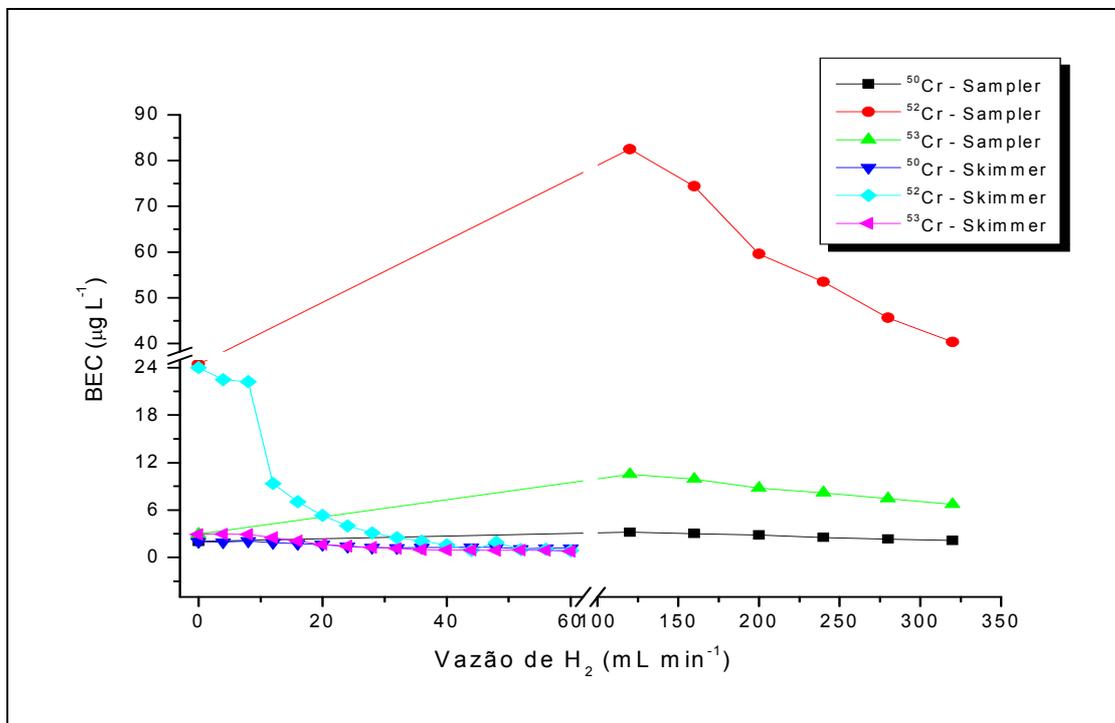


FIGURA 1.31 – Valores de BEC ($\mu\text{g L}^{-1}$) em diferentes vazões de H₂ aplicado nos cones da interface para a quantificação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr em soluções contendo HNO₃ 1,0 % v/v e CFA-C 1,0 % v/v.

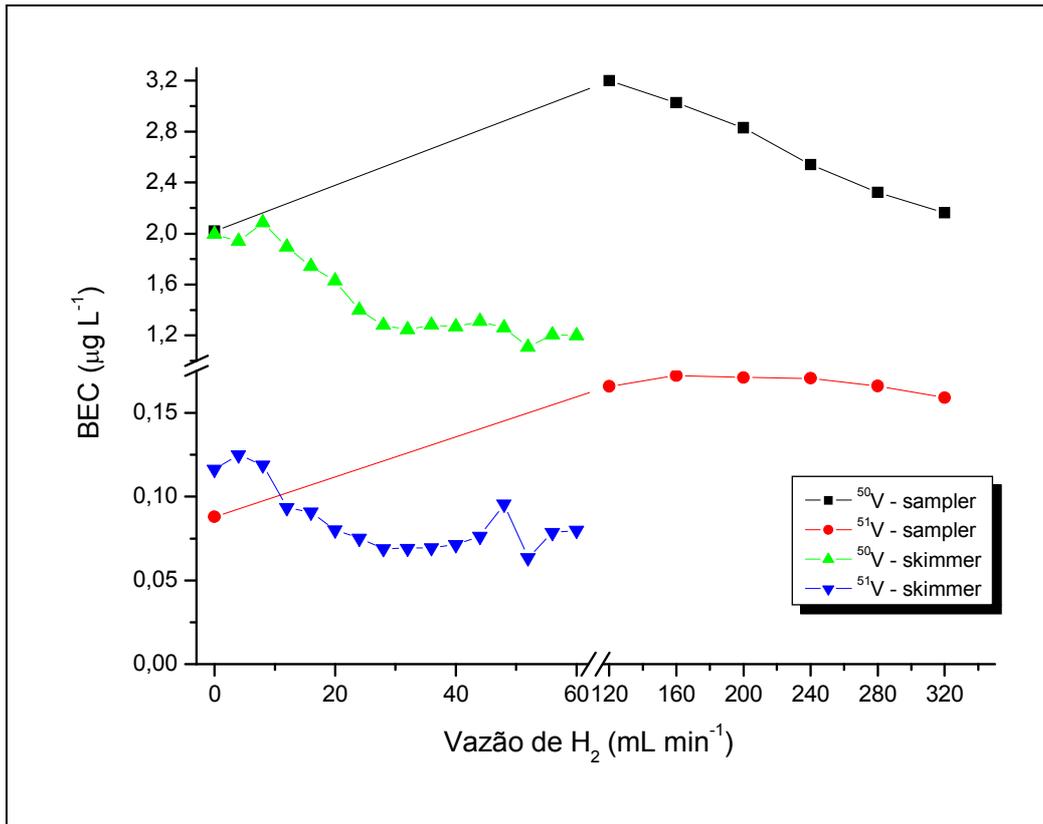
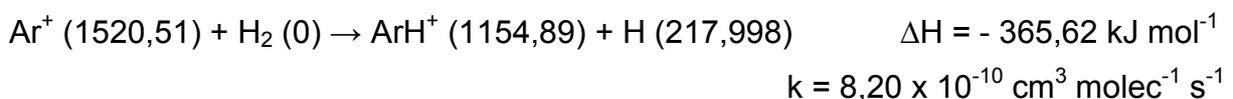
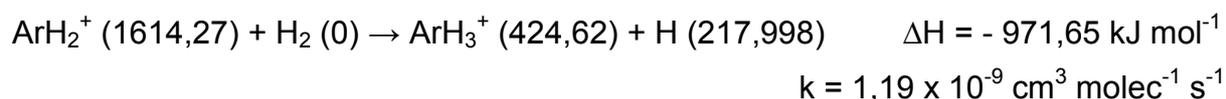
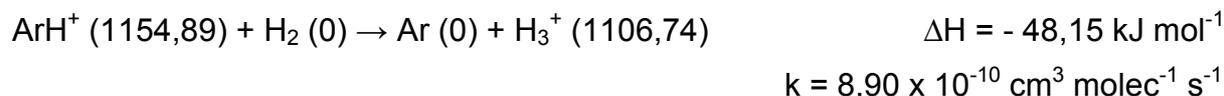


Figura 1.32 - Valores de BEC ($\mu\text{g L}^{-1}$) em diferentes vazões de H_2 aplicado nos cones da interface para a quantificação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de V em soluções contendo HNO_3 1,0 % v/v e CFA-C 1,0 % v/v.

Esses resultados confirmam a eficiência da aplicação de gás H_2 através do skimmer para minimizar as interferências causadas por $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ no sinal do isótopo $^{52}\text{Cr}^+$ e do $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{12}\text{CH}^+$ no sinal do isótopo $^{53}\text{Cr}^+$. Possivelmente, o uso do gás H_2 esteja promovendo uma série de reações no plasma que estejam diminuindo a quantidade de Ar^+ para a formação do poliatômico contendo C (REICHERT, 1957, ANICICH, 1993, D'ILLIO *et al.*, 2011, ION CHEMISTRY LABORATORY, 2012). A seguir são apresentadas possíveis reações que estejam diminuindo a disponibilidade de Ar^+ no plasma em função do favorecimento cinético e termodinâmico (ANICICH, 1993, ION CHEMISTRY LABORATORY, 2012, WEBELEMENTSTM, 2012).





Nesse sentido, a maior parte das espécies de Ar presentes no plasma reage com o H₂ à medida que esse é introduzido no skimmer em função de apresentarem aspectos cinéticos e termodinâmicos favoráveis. Conseqüentemente, ocorre a diminuição da disponibilidade de Ar e, possivelmente, esteja ocorrendo reação de transferência de carga entre as espécies ArC⁺ e H₂, possibilitando a determinação dos isótopos ⁵²Cr e ⁵³Cr com boa eficiência analítica.

5.5 – Formação de óxidos e íons duplamente carregados e otimização do ICP-QMS-CRI

As condições operacionais propostas pelo fabricante foram consideradas nos planejamentos experimentais como condições padrão. As condições em que o equipamento foi ajustado antes das otimizações resultavam nas razões ¹⁴⁰Ce¹⁶O⁺/¹⁴⁰Ce e Ba⁺⁺/Ba⁺ em torno de 2,0 e 3,2 %, respectivamente.

Ao excluir as condições em que as razões de formação de óxido e dupla carga não ficaram próximas ou abaixo da percentagem desejada pode-se observar que as maiorias das condições instrumentais empregadas apresentavam a mesma vazão de nebulização, sendo igual a 0,90 L min⁻¹.

É pouco provável, mas o fato do He causar menor formação de Ba²⁺ e CeO⁺ pode evidenciar que os processos de natureza reacional tendem a promover o aumento dessas espécies, como observado para as condições em que o H₂ foi empregado. Entretanto, o emprego de H₂ para a minimização de interferentes tem sido mais efetivo para as determinações de Cr e V do que o He. Mesmo com a potencial perda de sensibilidade ocasionada devido a maior presença de íons dupla carga e óxidos, os valores de BEC e SBR para esses elementos têm sido

analiticamente mais significativos que os resultados obtidos com He, sob as mesmas condições operacionais.

Em condições padrão – recomendado pelo fabricante sem o emprego da CRI – foi possível obter razões entre 1,42 – 2,04 % para CeO^+/Ce^+ enquanto para $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$ as razões variaram entre 2,16 – 2,61 %. Verificou-se que as razões variaram entre 0,85 – 1,13 % para $\text{CeO}^+ / \text{Ce}^+$ e de 0,76 – 1,01 % para $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$ quando as condições empregadas foram: i) profundidade de amostragem: 5,0 mm; ii) radiofrequência aplicada: 1,20 kW e iii) vazão de nebulização em torno de 0,90 e 1,00 L min⁻¹. Ao empregar os cones da interface simultaneamente – independente do gás injetado (He ou H₂) – puderam ser obtidas razões compreendidas entre 1,23 – 6,05 % para CeO^+/Ce^+ enquanto que para $\text{Ba}^{++}/\text{Ba}^+$ foi de 0,80 – 2,40 % em solução de calibração do ICP-QMS-CRI contendo Cr, V e cloreto. De qualquer modo, observou-se que ao empregar os cones da interface há diminuição nas razões CeO^+/Ce^+ e $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$ comparativamente às condições nas quais não há o emprego da CRI. As melhores vazões otimizadas foram de 0,20 e 0,50 mL min⁻¹ de H₂ no cone skimmer. Essa vazão está em concordância com aquelas observadas em diferentes meios ácidos e com carbono e nitrogênio para a minimização das espécies poliatômicas geradas, demonstrando que o skimmer também é eficiente na redução das razões citadas anteriormente.

Os valores de BEC em condições otimizadas sem o emprego da CRI foram iguais a 811, 103 e 5,0 ng L⁻¹ para ⁵²Cr, ⁵³Cr e ⁵¹V, respectivamente. Em condições operacionais padrão os valores de BEC para ⁵²Cr, ⁵³Cr e ⁵¹V foram de 69, 137 e 145 ng L⁻¹, respectivamente. Em estudos desenvolvidos por MCCURDY e WOODS (2004), em DRC-ICP-MS, foram obtidos valores de BEC para Cr⁺ e V⁺ iguais a 20 e 60 ng L⁻¹, respectivamente. A relação CeO^+/Ce^+ foi de 0,4 %, entretanto nada foi comentado sobre a razão $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$. Com relação aos resultados verificou-se que, em condições otimizadas sem a CRI foi possível obter razões menores de CeO^+/Ce^+ e $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$, resultando em uma condição em que a energia do plasma foi suficiente para promover a ionização e logrando adequados valores de BEC para os analitos. Quando a CRI foi empregada para a correção de interferentes poliatômicos (contendo cloreto) observou-se que, além de menores razões de CeO^+/Ce^+ e $\text{Ba}^{++}/\text{Ba}^+$, foram obtidos valores similares de BEC quando comparados com a condição padrão. Ao avaliar o emprego da CRI pode-se concluir que, além de minimizar os interferentes poliatômicos com cloreto, i.e. ³⁵Cl¹⁶O⁺ e ³⁷Cl¹⁶O⁺ que se

superpõem aos sinais de $^{51}\text{V}^+$ e $^{53}\text{Cr}^+$, observou-se sensível redução de óxidos e íons duplamente carregados no plasma. Verificou-se uma menor sensibilidade na detecção de V quando comparados com a condição otimizada, entretanto, deve-se ressaltar que, a solução empregada para a otimização do sistema sem CRI estava somente em meio HNO_3 (1,0 % v/v).

A partir de: 1) avaliação de diferentes espectros de massa obtidos em diferentes soluções na presença e ausência de Cr, V e dos concomitantes (C, Cl, N, O e S); 2) Emprego de diferentes condições de vazão de nebulização, profundidade de amostragem e voltagem aplicada à bobina de rádio-frequência; 3) avaliação do comportamento dos cones de amostragem e skimmer empregando-se diferentes soluções e 4) formação de íons duplamente carregados e óxidos foi possível estimar as melhores condições para a determinação de Cr e V em diferentes meios ácidos (Tabela 1.7):

TABELA 1.7: Condições operacionais avaliadas e otimizadas no ICP-QMS-CRI para a determinação de Cr e V em diferentes meios

Parâmetros	Condições otimizadas
Potência Aplicada	1,4 kW
Vazão de Nebulização.	0,95 L min ⁻¹
Profundidade de amostragem	5,5 mm
CRI - Skimmer	20,0 e 50,0 mL min ⁻¹
Gás	H ₂
Isótopos	$^{53}\text{Cr}^+$ e $^{51}\text{V}^+$

Os parâmetros instrumentais como: voltagem das lentes iônicas, voltagem do quadrupolo e voltagem do detector empregados ao longo dos estudos para a obtenção dos diferentes perfis espectrais e determinações de Cr e V em diferentes meios foram obtidos durante os ajustes de desempenho diário para o ICP-QMS-CRI.

5.6 – Emprego da padronização interna e CRI para determinação de Cr e V

Uma variedade de dispositivos e técnicas vem sendo empregados para minimizar ou corrigir efeitos matriciais sobre as determinações analíticas. A padronização interna tem sido amplamente empregada para fazer essa compensação. Entretanto, a dificuldade de usar a padronização interna deve-se à correta seleção do padrão interno. O elemento selecionado deve apresentar massa, energia de ionização e comportamento no plasma similar ao analito. O padrão interno selecionado deve ser livre de interferência espectral e, pode ser um desafio. Além disso, ao adicionar o padrão interno também há o risco de contaminação da amostra (PRAPHAIRAKSIT e HOUK, 2000).

Neste trabalho de tese a eficiência da padronização interna foi avaliada em três condições: i) vazão de 20 mL min⁻¹ de He através do cone skimmer; ii) vazão de 20 mL min⁻¹ de H₂ através do cone skimmer; e iii) emprego combinado com equações matemáticas de correção. As equações de correção empregadas foram aquelas que constam no software do equipamento. Na Tabela 1.8 estão mostrados os valores de recuperação para Cr e V no material de referência certificado de elementos traço em água (NIST - SRM 1643e).

TABELA 1.8 – Avaliação do desempenho analítico em termos de percentuais de recuperação ao empregar a padronização interna e CRI em diferentes condições para a determinação de Cr e V em material de referência NIST-1643e (média \pm desvio padrão, n = 5).

<i>Empregando equações de correção e padronização interna</i>				
	Sem padrão interno	Sc	Rh	In
	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$
⁵⁰ V	557,6 \pm 194,7	<i>n.d.</i>	96,8 \pm 36,8	160,6 \pm 114,5
⁵¹ V	232,0 \pm 35,2	113,5 \pm 7,0	220,3 \pm 8,5	224,5 \pm 2,7
⁵⁰ Cr	668,1 \pm 129,3	415,5 \pm 191,2	750,2 \pm 329,6	645,2 \pm 244,7
⁵² Cr	668,5 \pm 92,9	406,9 \pm 159,1	662,2 \pm 247,3	676,2 \pm 213,6
⁵³ Cr	608,5 \pm 71,3	363,1 \pm 138,9	59,6 \pm 21,1	773,7 \pm 228,0
⁵⁴ Cr	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
<i>Empregando padronização interna e CRI – Skimmer H₂</i>				
	Sem padrão interno	Sc	Rh	In
	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$
⁵⁰ V	164,9 \pm 12,9	61,2 \pm 10,6	140,1 \pm 11,7	117,7 \pm 8,8
⁵¹ V	228,8 \pm 4,6	101,2 \pm 7,8	180,4 \pm 1,2	190,6 \pm 4,8
⁵⁰ Cr	348,2 \pm 23,7	100,6 \pm 12,3	2485 \pm 217,3	265,2 \pm 16,3
⁵² Cr	344,8 \pm 39,3	128,2 \pm 17,0	255,3 \pm 35,0	288,6 \pm 32,7
⁵³ Cr	306,2 \pm 23,5	96,4 \pm 6,9	300,0 \pm 43,7	27,1 \pm 4,4
⁵⁴ Cr	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
<i>Empregando padronização interna e CRI – Skimmer He</i>				
	Sem padrão interno	Sc	Rh	In
	$x \pm \sigma$ (%)			
⁵⁰ V	227,3 \pm 13,9	103,5 \pm 1,5	170,1 \pm 3,7	24,0 \pm 3,5
⁵¹ V	207,2 \pm 24,1	101,2 \pm 3,1	183,2 \pm 4,3	194,2 \pm 3,7
⁵⁰ Cr	420,4 \pm 25,8	192,1 \pm 2,8	315,7 \pm 6,8	156,8 \pm 2,7
⁵² Cr	420,0 \pm 30,3	158,3 \pm 0,3	351,6 \pm 32,9	365,9 \pm 28,3
⁵³ Cr	413,6 \pm 26,3	173,9 \pm 8,6	382,3 \pm 21,4	379,8 \pm 19,7
⁵⁴ Cr	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>

n.d.: não foi possível determinar.

Foi possível demonstrar a precisão e exatidão para a determinação de Cr e V nas condições envolvendo CRI (H₂) e padronização interna (Sc) para a maioria dos isótopos testados. Analisando a Tabela 1.8 observa-se também a falta de precisão e exatidão dos resultados obtidos na determinação de Cr e V quando não se empregou padronização interna. Pode-se inferir a partir desse comportamento que, além da necessidade de se utilizar a CRI para a minimização de interferentes poliatômicos, faz-se necessário também o emprego de um elemento como padrão interno devido aos pronunciados efeitos de carga espacial. Dentre os elementos avaliados como padrão interno, verificou-se que o Sc foi o que apresentou melhor desempenho analítico. Possivelmente esse aspecto se relaciona à massa do elemento e a 1ª energia de ionização do Sc serem próximas aos dos analitos investigados (THOMPSON e HOUK, 1987, VANHAECKE *et al.*, 1992, ION CHEMISTRY LAB, 2012).

Ao comparar o emprego dos dois gases para a promoção das reações-colisões evidenciou-se que o H₂ apresentou melhor desempenho que o He para a redução de interferências poliatômicas que afetam a determinação de Cr. Pode-se supor que durante a formação e expansão do feixe iônico da região de interface para a região de extração os interferentes que afetam as medidas de Cr são minimizados por reações de transferência de carga entre H₂ e espécies poliatômicas, tais como ³⁸Ar¹²C⁺, ⁴⁰Ar¹²C⁺ e ⁴⁰Ar¹³C⁺. Outro fator que pode ter ocorrido é a diminuição da disponibilidade de Ar⁺ no plasma devido a facilidade de formação do dímero ArH⁺ considerando-se a maior disponibilidade de H decorrente do emprego do gás H₂ (TANNER *et al.*, 2002). Conseqüentemente, pode ter ocorrido a diminuição de espécies poliatômicas contendo carbono e argônio que interfiram nas razões isotópicas do Cr. O isótopo ⁵³Cr⁺ foi aquele que apresentou melhor comportamento para a determinação de Cr total, seguido dos isótopos ⁵⁰Cr⁺ e ⁵²Cr⁺. Para o isótopo ⁵⁴Cr⁺ não foi possível obter valores de recuperação devido a falta de repetibilidade e reprodutibilidade, possivelmente devido a espécies poliatômicas, tal como o ⁴⁰Ar¹⁴N⁺ (99,2 %).

Para a determinação de V observou-se que o Sc foi o padrão interno mais adequado para quantificação do isótopo ⁵¹V⁺ em todas as condições investigadas com valores de recuperação compreendidos entre 100,6 e 113,5 %. Verifica-se também que, tanto o H₂ quanto o He empregado na CRI para a determinação de V apresentaram satisfatório desempenho analítico. Pode-se supor

que, tanto os processos reacionais promovidos pelo H₂ quanto os colisionais promovidos pelo He, são capazes de minimizar interferentes poliatômicos como ³⁵Cl¹⁶O⁺ por transferência de carga ou por dissociação induzidas por colisões (TANNER *et al.*, 2002, ION CHEMISTRY LAB, 2012). A partir das otimizações e avaliações realizadas para minimizar interferentes espectrais e não espectrais nas determinações de Cr e V buscou-se determiná-los em matrizes mais complexas e que demandassem o mínimo de preparo de amostra. A seguir (Tabela 1.9) são apresentados as determinações em diluições (1:10 v/v) de digeridos ácidos de material de referência certificado composto de mistura de alimentos (MFD – “mixed food diet”).

TABELA 1.9 – Determinação de Cr e V (µg L⁻¹) em CRM MFD-HPS empregando diferentes condições da CRI e padronização interna (média ± desvio, n=5).

<i>Empregando equações de correção e padronização interna</i>				
	Sem padrão interno	Sc	Rh	In
	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$
⁵¹ V	7,4 ± 2,2	55,1 ± 3	11,3 ± 1,2	14,1 ± 6,3
⁵⁰ Cr	<i>n.d.</i>	22,3 ± 10,4	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
⁵² Cr	26,1 ± 5,3	55,1 ± 2,2	24,2 ± 3,3	24,2 ± 3,3
⁵³ Cr	8,2 ± 5,0	37,3 ± 2,0	1,11 ± 4,4	9,2 ± 3,1
<i>Empregando padronização interna e CRI – Skimmer H₂</i>				
	Sem padrão interno	Sc	Rh	In
	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$
⁵¹ V	3,0 ± 0,3	7,6 ± 0,2	2,5 ± 0,1	4,7 ± 0,2
⁵⁰ Cr	2,6 ± 0,4	2,0 ± 0,1	2,0 ± 0,2	5,1 ± 0,4
⁵² Cr	10,0 ± 4,1	2,6 ± 0,4	2,3 ± 0,5	10,0 ± 2,1
⁵³ Cr	5,4 ± 0,6	1,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1	5,7 ± 0,4
<i>Empregando padronização interna e CRI – Skimmer He</i>				
	Sem padrão interno	Sc	Rh	In
	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$	$x \pm \sigma$
⁵¹ V	<i>n.d.</i>	3,8 ± 0,1	4,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1
⁵⁰ Cr	<i>n.d.</i>	2,0 ± 1,0	4,7 ± 0,6	3,0 ± 1,0
⁵² Cr	2,9 ± 0,7	3,0 ± 0,2	7,5 ± 0,5	2,7 ± 0,3
⁵³ Cr	2,6 ± 0,9	2,0 ± 0,2	4,1 ± 0,4	1,7 ± 0,7

n.d.: não determinado; MFD-HPS: [Cr]_{referência} = 2,0 µg L⁻¹; [V] = não certificado

Observa-se que os elevados teores de componentes minerais e orgânicos geram uma série de concomitantes que afetam criticamente a determinação de Cr e V nesse tipo de matriz na condição em que foram empregadas somente equações matemáticas de correção propostas no software do ICP-QMS-CRI. As equações de correção somente foram empregadas quando não se utilizava a CRI. Mesmo usando padronização interna verificam-se severas interferências não espectrais nas condições em que foram empregadas somente as equações de correção. Contudo, a padronização interna proporcionou aperfeiçoamento de repetibilidade devido a correção de efeitos de transporte e de carga espacial (THOMPSON e HOUK, 1987, VANHAECKE *et al.*, 1992, MONTASER, 1998).

Ao avaliar os resultados nas condições empregando a CRI e naquelas em que a padronização interna foi empregada com a CRI, verifica-se que foi possível contornar o efeito dos poliatômicos sobre as determinações de Cr e V, bem como a sensível melhora de repetibilidade para Cr e V e de exatidão para Cr quando comparados com o valor de referência. Nesse caso, o isótopo $^{53}\text{Cr}^+$ foi o mais adequado para a determinação de Cr, seguido dos isótopos $^{52}\text{Cr}^+$ e $^{50}\text{Cr}^+$ quando se introduziu 20 mL min^{-1} He através do skimmer. Ao empregar H_2 como gás reacional observam-se diferentes mecanismos reacionais (TANNER *et al.*, 2002, KOPPENAAL *et al.*, 2004) e, nesse caso, os isótopos mais adequados para a determinação de Cr foram $^{50}\text{Cr}^+$, $^{52}\text{Cr}^+$ e $^{53}\text{Cr}^+$, respectivamente. Novamente observou-se que o Sc foi o melhor padrão interno para a determinação de Cr e V, entretanto somente foi possível determinar Cr com boa precisão e exatidão ao empregar a CRI. Assim, observou-se que os interferentes espectrais foram mais severos para a matriz estudada que os efeitos não espectrais que demandassem o emprego de padronização interna.

É bem reportado que medidas empregando ICP-MS são fortemente dependentes de estratégias de calibração (THOMPSON e HOUK, 1987, VANHAECKE *et al.*, 1992, MONTASER, 1998, GINÉ-ROSIAS, 1998, TANNER *et al.*, 2002, THOMAS 2008). Em muitos casos os métodos de adição de padrão e calibração com compatibilização de matriz são preferíveis. Quando comparados com outras estratégias de calibração para a obtenção de dados com exatidão e repetibilidade em análises de rotina, a compatibilização de matriz seria mais apropriada, entretanto sua aplicabilidade pode ser dificultada em função da homogeneidade e complexidade matricial de um dado lote de amostras. Nesse

sentido verificou-se que a possibilidade do emprego da padronização interna aliada ao uso da CRI se apresentou como uma estratégia analítica que minimiza a dependência do ICP-MS de calibrações analíticas com compatibilização de matriz. O uso combinado da CRI e padronização interna proporcionou correções efetivas das interferências espectrais e não espectrais, que viabilizaram o desenvolvimento de um procedimento analítico simples para a determinação de Cr e V.

6 – CONCLUSÃO PARCIAL – ICP-QMS-CRI

O emprego de H₂ através do cone skimmer apresentou-se como a melhor estratégia para a redução de interferentes poliatômicos ao comparar as possíveis combinações do emprego da CRI (cone de amostragem, skimmer, emprego simultâneo de ambos os cones ou a não utilização da CRI) em função dos melhores valores de BEC, SBR e LOD obtidos em diferentes condições instrumentais, soluções de calibração e matrizes empregadas. Melhorias de 5 a 10 vezes em valores de BEC, em torno de 1,62 e 0,47 ng mL⁻¹ para ⁵³Cr⁺ e ⁵¹V⁺, respectivamente, foram obtidos ao empregar a CRI - skimmer H₂. Ao combinar o emprego da padronização interna e CRI – skimmer H₂, obtiveram-se valores de BEC melhores que aqueles observados com o emprego somente da CRI. Os valores de BEC obtidos foram de 1,08 e 0,051 ng mL⁻¹ para ⁵³Cr⁺ e ⁵¹V⁺, respectivamente.

A padronização interna foi uma ferramenta analítica auxiliar ao emprego da CRI. O efeito combinado da padronização interna com a interface de reação-colisão aperfeiçoou a exatidão e precisão.

A partir dos ensaios para otimização do emprego da CRI para a minimização dos interferentes poliatômicos e isobáricos e, considerando a natureza reacional e condições energéticas decorrentes da introdução de gases na CRI, observou-se maior predomínio de reações de transferência de próton promovida pela adição de H₂ e pela tendência do plasma em favorecer reações endotérmicas para dissociação de espécies (GIOUMOISIS *et al.*, 1958, SU *et al.*, 1978, SU *et al.*, 1982, LIAS *et al.*, 1988, TANNER *et al.*, 2002) que aquelas usualmente observadas em outros dispositivos que facilitam as reações de caráter exotérmico.

Quando se empregaram baixas vazões de He ou H₂ no cone skimmer observou-se uma tendência de focalização do feixe iônico. Este fenômeno também foi observado por TANNER *et al.* (2002) e KOPPENAAL *et al.* (2004), entretanto esses autores usaram um ICP-QMS-DRC para avaliar a focalização do feixe iônico ao empregar He e H₂ em celas dinâmica de reação.

7 – RESULTADOS E DISCUSSÃO - 2ª PARTE (DRC-ICP-QMS)

7.1 - Otimização das condições instrumentais

Ao analisar os gráficos (vazão de NH_3 vs intensidade de sinal) verificou-se uma região para RPq (parâmetro de rejeição q) entre 0,45 e 0,80 que poderia ser empregada sem deterioração dos LODs estimados (Tabela 1.10).

TABELA 1.10 – Comportamento dos parâmetros empregados na otimização de um DRC-ICP-QMS no intervalo de 0,45 a 0,65 do RPq para ^{51}V .

RPq	Intensidade de sinal (cps)	LOD _{estimado} (ng L ⁻¹)
0,45	125780	1,3
0,65	79500	0,75

A partir das soluções contendo 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr e V em HNO_3 5% v/v empregando-se valores de RPq recomendados (default) foi possível otimizar o a vazão do nebulizador (NEB) e a vazão de gás na cela de reação (*Cell Gas Flow - CGF*) (Tabela 1.11).

TABELA 1.11 - Otimização de um DRC-ICP-QMS para determinação dos isótopos ^{51}V , ^{52}Cr e ^{53}Cr empregando-se os valores de RPq propostos no manual de operação do equipamento.

	^{51}V	^{52}Cr	^{53}Cr
cps (inicial)	7500	14800	1450
NEB (L min ⁻¹)	1,10	1,10	1,10
CGF (mL min ⁻¹)	0,35	1,80	0,30
LOD _{estim.} (ng L ⁻¹)	3	20	28
Sinal de fundo	390	51.045	28
cps (final)	98840	220000	2800
RPq (default)	0,25	0,50	0,40

Com esses valores verificou-se que a vazão otimizada para determinação do $^{52}\text{Cr}^+$ foi de 1,80 mL min⁻¹. Esse valor é próximo ao valor máximo de vazão (2,0 mL min⁻¹) aplicável na DRC e não é rotineiro em outras análises.

Entretanto, foi possível avaliar se haveria incremento ou perda do sinal analítico quando se empregou a DRC (Tabela 1.12).

TABELA 1.12 - Avaliação de desempenho de um ICP-QMS com e sem o emprego da DRC para minimização de interferências poliatômicas em solução aquosa contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr e $5 \mu\text{g L}^{-1}$ V em HNO_3 5 % v/v.

Analito	Intensidade de sinal líquido		Vazão (recomendada) (NH_3 : mL min^{-1})
	sem DRC	com DRC (NH_3)	
^{51}V	59000	230300	0,35
^{52}Cr	100000	45000	1,80
^{53}Cr	11500	29500	0,30

Constatou-se um incremento dos valores de cps para ^{51}V e ^{53}Cr comparando-se a condição sem o uso da DRC e a condição em que se empregou a vazão pré-estabelecida. Mesmo nessas condições foram feitos o monitoramento para os isótopos ^{51}V , ^{52}Cr e ^{53}Cr para as diferentes vazões de gás NH_3 conforme apresentado na Tabela 1.13 com o objetivo de avaliar como se daria essa distribuição em relação ao sinal analítico.

TABELA 1.13. Avaliação do efeito da vazão de NH_3 (mL min^{-1}) sobre as intensidades dos sinais analíticos líquidos para Cr e V em solução aquosa ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr + $5 \mu\text{g L}^{-1}$ V em HNO_3 5 % v/v).

Isótopo	Vazão de NH_3 (mL min^{-1}) / Intensidade de sinal			
	0,30	0,80	1,30	1,80
^{51}V (cps)	220500	68670	8957	586
^{52}Cr (cps)	230500	152461	87015	39402
^{53}Cr (cps)	30000	17633	8989	3545

É possível verificar a perda de intensidade do sinal dos elementos (isótopos) à medida que se aumentou a vazão de gás na DRC. Essa perda de sensibilidade foi apontada por KOPENAAL e colaboradores (2004). A seguir são apresentados os parâmetros otimizados quando se empregou a DRC. Usando os valores de RPq otimizados fez-se a otimização do CGF. Na Tabela 1.14 são apresentados os parâmetros estabelecidos após prévia otimização do sistema para

a obtenção dos RPq (conforme procedimento no manual do usuário). As soluções empregadas foram: solução 1) HNO₃ 5 % v/v + 1000 mg L⁻¹ Cl e solução 2) 5 µg L⁻¹ de Cr e V + 1000 mg L⁻¹ Cl em HNO₃ 5 % v/v.

TABELA 1.14. Condições otimizadas para a determinação de Cr e V em DRC-ICP-QMS.

Parâmetro	Faixa	Varição	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵³ Cr
NEB (L min ⁻¹)	0,75:1,20	0,01	1,10	1,10	1,10
CGF (NH ₃ , mL min ⁻¹)	0,10:2,00	0,05	0,30	0,25	0,40
CPV (V)	-30:0	1	- 26	- 26	- 26
CRO (V)			- 2	- 2	- 2
QRO			- 6,5	- 6,5	- 6,5
RPq (otimizado)			0,65	0,10	0,40
LOD (ng L ⁻¹)			2,1	5,0	19,1
Intensidade de sinal (cps)			19000	21000	2000

Ao variar a vazão de gás NH₃ na DRC e a voltagem (ddp) na DRC verificou-se o aumento da intensidade de sinal na razão m/z 52 ao longo do tempo. Este comportamento pode ser observado nas Figuras 1.33 e 1.34.

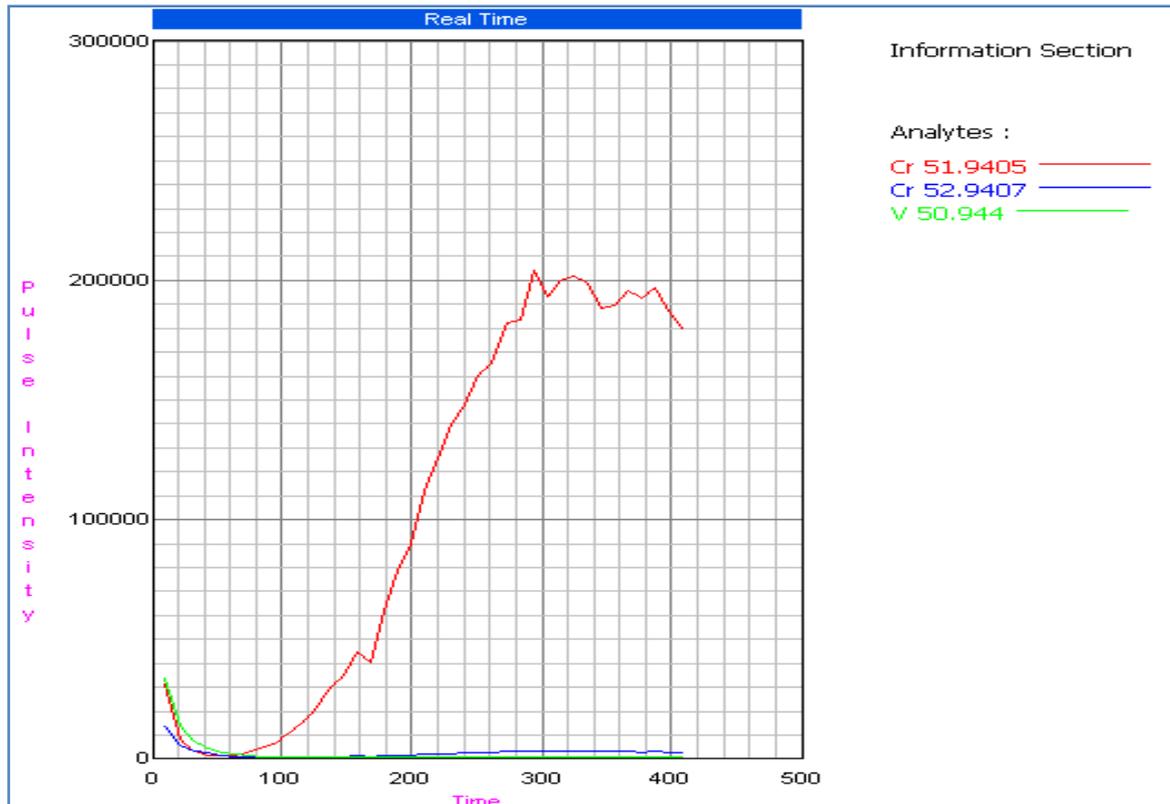


FIGURA 1.33 - Avaliação do fundo espectral para diferentes vazões de NH_3 ao longo do tempo em uma solução empregada como branco analítico contendo $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ C} + 1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}$ em HNO_3 5 % v/v.

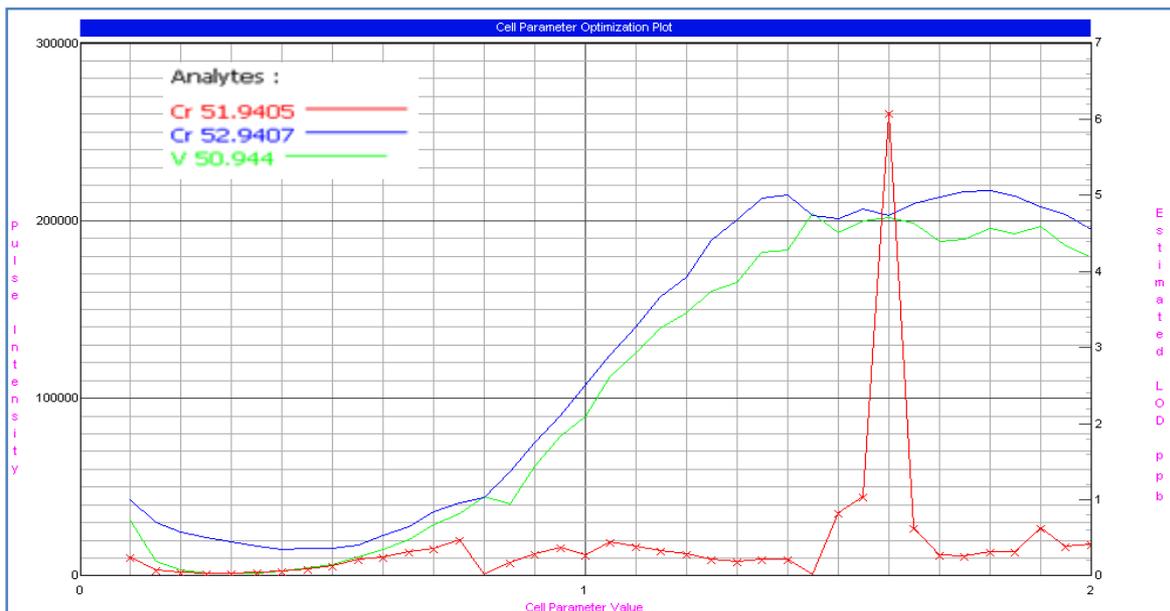


FIGURA 1.34 - Avaliação do fundo espectral para diferentes voltagens aplicadas na DRC em uma solução empregada como branco analítico contendo $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ C} + 1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl} + 5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Cr e V}$ em HNO_3 5 % v/v.

A princípio foi suposto a ocorrência da formação de espécies NH_3Cl^+ . Contudo, a possibilidade de formação dessa espécie deve ser investigada. Dessa forma, foi necessária a execução de experimentos para avaliar as principais contribuições poliatômicas na razão m/z 52, bem como nas razões m/z 50, 51, 53 e 54, buscando-se conhecer os perfis dos espectros de fundo de diferentes concomitantes (C, Cl, S e N) que pudessem contribuir para formar espécies poliatômicas que causariam a sobreposição dos sinais analíticos para os isótopos de Cr e V.

7.2 – Espectros de fundo no DRC-ICP-QMS

Tendo estabelecido as condições para o emprego da DRC na determinação de Cr e V e, em função do comportamento observado na razão m/z 52, buscou-se monitorar as possíveis espécies poliatômicas geradas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.15.

TABELA 1.15 - Intensidades de sinal (cps) sob diferentes vazões de NH_3 em diferentes meios.

Solução	m/z	s/ DRC	Vazão de NH_3 (mL min^{-1})			
			0,30	0,80	1,30	1,80
Cl 5000 mg L^{-1}	51	261617	607	142	32	5
	52	15126	1768	46742	208034	304768
	53	148182	12983	1509	550	256
C 5000 mg L^{-1}	51	9219	65	19	5	1
	52	2450000	1549	41213	125513	116114
	53	58910	222	19	10	3
Cl 1000 mg L^{-1}	51	79007	178	82	31	8
	52	11181	734	46316	194619	241342
	53	43903	2926	357	135	61
C 1000 mg L^{-1}	51	16588	90	50	9	1
	52	202007	1014	43066	175206	224477
	53	12657	67	18	6	3

O comportamento parabólico observado pela distribuição dos sinais para a razão m/z 52 em meios com carbono, cloro e/ou analito sob diferentes vazões de NH_3 na DRC é independente da concentração das espécies presentes na solução e plasma capazes de gerar os íons poliatômicos. Possivelmente, o incremento do sinal nessa razão a partir de vazões de $0,30 \text{ mL min}^{-1}$ sejam poliatômicos oriundos de argônio e comportamento da solução. Desse modo, foram executados experimentos para a avaliação do fundo espectral em plasma seco, água destilada-desionizada e solução de HNO_3 5 % v/v. Na Tabela 1.16 estão apresentadas as intensidades de sinal (cps) para as razões m/z 51, 52 e 53 sob diferentes vazões de NH_3 na DRC.

TABELA 1.16 - Avaliação do efeito de diferentes vazões de NH_3 em diferentes meios.

Solução	m/z	s/ DRC	Vazões de NH_3 (mL min^{-1})			
			0,30	0,80	1,30	1,80
Plasma seco	51	1132	2	1	0,3	1
	52	4181	991	53421	185579	191516
	53	631	40	5	2	1
HNO_3 (5% v/v)	51	1264	14	4	1	1
	52	6955	524	42116	165375	233817
	53	789	34	24	22	54
Água destilada-desionizada	51	1110	17	1	0,3	0,3
	52	6716	938	39758	137738	140843
	53	727	35	15	17	3

Em decorrência dos dados obtidos para plasma seco, HNO_3 e água destilada-desionizada observam-se comportamentos parabólicos crescentes similares aos observados para as soluções contendo os analitos, Cl e/ou C de estudos anteriores. A partir dos resultados obtidos para o plasma seco pode-se comprovar que as contribuições de espécies poliatômicas na razão m/z 52 estão diretamente relacionadas a: 1) a natureza e vazão de gás aplicado (NH_3); 2) contribuições de espécies iônicas e moleculares advindas de soluções aquosas contendo Cr e V e/ou C e Cl e; 3) devido às condições de temperatura e pressão da câmara em favorecer a formação de poliatômicos na razão m/z 52. Essas

observações possibilitam inferir que os mecanismos de reação para a formação dos poliatômicos sejam exotérmicos.

Ao avaliar a distribuição obtida em soluções com HNO₃ 5 % v/v e água destilada-desionizada observam-se as mesmas distribuições à medida que a vazão de gás é aumentada e, independente da solução/meio nebulizado, verificam-se contribuições na razão m/z 52 formadas a partir de espécies de Ar e NH₃ (³⁸Ar¹⁴N⁺; ³⁶Ar¹⁵N¹H⁺). Estes resultados ratificam a hipótese de que contribuições poliatômicas contendo espécies de oxigênio elementar provindos da atmosfera (plasma seco) são insignificantes quando comparados com os interferentes já citados. Para as soluções de HNO₃ 5% v/v e H₂O verificam-se uma pequena contribuição de espécies poliatômicas com oxigênio.

Com relação aos comportamentos observados para as soluções contendo 1000 mg L⁻¹ e 5000 mg L⁻¹ de Cl e, comparando com as intensidade de sinal para HNO₃ (5 % v/v) pode-se deduzir que uma possível contribuição de poliatômicos contendo Cl na razão 52 (³⁵Cl¹⁶O¹H⁺; ³⁷Cl¹⁸O⁺; ³⁵Cl¹⁷O⁺; ³⁷Cl¹⁵N⁺) sejam insignificantes ou não estejam ocorrendo frente ao efeito das vazões crescentes de NH₃ na DRC associados a espécies de Ar na cela de reação. É pouco provável que estejam ocorrendo reações entre Cl⁺ e NH₃ que resulte em um poliatômico que interfira na razão m/z 52, i.e. ³⁷Cl¹⁵N⁺, ou de espécies ainda não catalogadas como: ³⁵Cl¹⁵NH₂⁺; ³⁷Cl¹⁴NH⁺; ³⁵Cl¹⁴NH₃⁺.

Com relação aos comportamentos observados para as soluções contendo 1000 mg L⁻¹ e 5000 mg L⁻¹ de C quando comparados à solução contendo HNO₃ (5% v/v) para as vazões estabelecidas verificou-se que, para vazão ≥ 0,3 mL min⁻¹ (NH₃) pode-se confirmar que as espécies geradas que poderiam causar sobreposição de sinal na razão m/z 52 tinham a amônia como principal contribuinte na formação das espécies poliatômicas contendo N. Em geral, à medida que a vazão empregada de NH₃ superava a vazão da condição otimizada ocorreu um aumento da intensidade de sinal de espécies poliatômicas que causariam a sobreposição de sinal para ⁵²Cr.

Ao avaliar os espectros de fundos obtidos para o plasma seco, HNO₃ (5 % v/v) e 1000 mg L⁻¹ de C em condição otimizada de uso sem o emprego da DRC pode-se observar que a contribuições de espécies poliatômicas ⁴⁰Ar¹²C⁺ representavam 50 % dos valores de contagem obtidos. Ao plasma seco coube a parcela de 20 % e 30 % para a solução HNO₃ (5 % v/v).

7.3 - Determinação de parâmetros de desempenho para Cr e V em diferentes meios e sob diferentes vazões de NH₃ na DRC

Buscou-se monitorar o comportamento dos parâmetros apontados para Cr e V sob diferentes vazões de NH₃ e interferentes possíveis presentes em solução que pudessem causar sobreposição do sinal analítico. Os dados são apresentados na Tabela 1.17.

TABELA 1.17. Valores de intensidade de sinal (sinal bruto) nas razões m/z 51, 52 e 53 sob diferentes vazões de NH₃ para soluções contendo 1000 mg L⁻¹ de C e Cl (n=10).

Soluções	m/z	Vazões de NH ₃ (mL min ⁻¹)				
		s/ DRC	0,15	0,30	0,45	0,60
1000 mg L ⁻¹ Cl	51	83111 ± 7,0	1264 ± 35,4	112 ± 20,9	60 ± 37,8	36 ± 37,8
	52	8372 ± 4,9	728 ± 31,6	776 ± 11,1	2683 ± 4,7	9919 ± 3,3
	53	46513 ± 8,2	5866 ± 34	2196 ± 7,1	1026 ± 9,7	483 ± 8,0
5 µg L ⁻¹ (Cr) + 5 µg L ⁻¹ (V) + 1000 mg L ⁻¹ Cl	⁵¹ V	131753	90970	121052	108598	81506
	⁵² Cr	88780	18380	12580	10908	15185
	⁵³ Cr	52597	23163	27637	25823	22862
1000mg L ⁻¹ (C)	51	4614 ± 4,5	86 ± 24,4	26 ± 54,9	16 ± 72,8	14 ± 71,6
	52	165361 ± 15	4272 ± 5,1	737 ± 15,5	2722 ± 5,4	10742 ± 3,0
	53	5298 ± 9,5	299 ± 12,6	57 ± 43,3	25 ± 62,7	23 ± 54,6
5 µg L ⁻¹ (Cr) + 5 µg L ⁻¹ (V) + 1000 mg L ⁻¹ C	⁵¹ V	76646	113506	144594	142462	97358
	⁵² Cr	487643	31579	16768	13579	15918
	⁵³ Cr	20518	23266	30750	32471	26564
1000 mg L ⁻¹ C +1000 mg L ⁻¹ Cl	51	92754 ± 8,5	1820 ± 10,8	176 ± 21,4	417 ± 20,2	3035 ± 16,9
	52	414682 ± 7,7	6026 ± 5,9	634 ± 13,0	1996 ± 7,1	8719 ± 3,8
	53	58627 ± 9,8	6034 ± 4,4	1990 ± 8,8	919 ± 13,2	1.370 ± 14,5
5 µg L ⁻¹ Cr + 5 µg L ⁻¹ V + 1000 mg L ⁻¹ C + 1000 mg L ⁻¹ Cl	⁵¹ V	127826	98256	105504	96241	68437
	⁵² Cr	343572	26075	13121	11306	14832
	⁵³ Cr	57522	29363	28044	27520	23989

Intensidades em cps

A partir dos dados obtidos puderam-se calcular os valores de SBR, BEC e LOD em cada uma das vazões de NH₃ para cada solução empregada. Os valores determinados na presença dos interferentes de carbono, cloreto e carbono + cloreto encontram-se nas tabelas 1.18, 1.19 e 1.20, respectivamente.

TABELA 1.18 – Parâmetros de desempenho para os isótopos ⁵¹V, ⁵²Cr e ⁵³Cr em solução contendo 5 µg L⁻¹ Cr + 5 µg L⁻¹ V + 1000 mg L⁻¹ C (n=10).

Analito	Parâmetro	DRC – NH ₃ (mL min ⁻¹)				
		s/ DRC	0,15	0,30	0,45	0,60
⁵¹ V	cps	76646	113506	144594	142462	97358
	SBR	15,6	1318,8	5560,3	8902,8	6.953,1
	BEC (ng L ⁻¹)	320,3	3,8	1,5	1,2	1,5
	LOD (ng L ⁻¹)	43,2	2,8	0,9	0,6	0,7
⁵² Cr	cps	487.643	31579	16.768	13579	15918
	SBR	1,9	6,3	21,7	3,9	0,5
	BEC (ng L ⁻¹)	2565,5	782,2	229,9	1253,6	10376,7
	LOD (ng L ⁻¹)	1154,5	119,7	106,9	203,1	933,9
⁵³ Cr	cps	20518	23266	30750	32471	26564
	SBR	2,9	76,8	538,5	1297,8	1154,0
	BEC (ng L ⁻¹)	1740,4	65,1	9,3	3,9	4,3
	LOD (ng L ⁻¹)	49,6	2,5	1,2	0,7	0,7

TABELA 1.19 - Parâmetros de desempenho para os isótopos ^{51}V , ^{52}Cr e ^{53}Cr em solução contendo $5 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cr} + 5 \mu\text{g L}^{-1} \text{V} + 1000 \text{mg L}^{-1} \text{Cl}$ (n=10).

Analito	Parâmetros	DRC – NH_3 (mL min^{-1})				
		s/ DRC	0,15	0,30	0,45	0,60
^{51}V	cps	131753	90.970	121052	108598	81506
	SBR	0,6	71,0	1079,8	1809,0	2263,1
	BEC (ng L^{-1})	8543,1	74,8	4,6	3,1	2,2
	LOD (ng L^{-1})	1794,1	70,5	2,9	2,8	2,5
^{52}Cr	cps	88780	18380	12580	10908	15185
	SBR	9,6	24,2	15,2	3,1	0,5
	BEC (ng L^{-1})	520,6	206,2	328,7	631,0	9418,0
	LOD (ng L^{-1})	76,5	195,5	109,5	230,0	932,4
^{53}Cr	cps	52597	23163	27637	25823	22862
	SBR	0,1	2,9	11,6	24,2	46,3
	BEC (ng L^{-1})	38225,7	1695,7	431,6	206,9	107,9
	LOD (ng L^{-1})	9403,5	1729,6	91,9	60,2	25,9

TABELA 1.20 – Parâmetros de desempenho para os isótopos ^{51}V , ^{52}Cr e ^{53}Cr em solução contendo $5 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cr} + 5 \mu\text{g L}^{-1} \text{V} + 1000 \text{mg L}^{-1} \text{Cl} + 1000 \text{mg L}^{-1} \text{C}$ (n=10).

Analito	Parâmetro	DRC – NH_3 (mL min^{-1})				
		s/ DRC	0,15	0,30	0,45	0,60
^{51}V	cps	127826	98256	105504	96241	68437
	SBR	0,4	53,0	598,5	229,8	21,5
	BEC (ng L^{-1})	13223,4	94,4	8,4	21,8	232,0
	LOD (ng L^{-1})	3372,0	30,6	5,4	13,2	117,6
^{52}Cr	cps	343572	26075	13121	11306	14832
	SBR	0,2	3,3	19,7	4,7	0,7
	BEC (ng L^{-1})	29257,8	1502,8	253,9	1072,0	7131,5
	LOD (ng L^{-1})	6735,5	266,0	99,0	228,3	813,0
^{53}Cr	cps	57522	29363	28044	27520	23989
	SBR	0,02	3,9	13,1	28,9	16,5
	BEC (ng L^{-1})	265280,5	1293,2	381,9	172,7	302,8
	LOD (ng L^{-1})	77992,4	170,7	100,8	68,4	131,7

Tal como esperado, pode-se constatar a necessidade do emprego da DRC para a minimização de interferentes poliatômicos. Ao avaliar os parâmetros quando não se empregou a DRC observou-se que, quanto maior a variedade de espécies presentes no meio capaz de gerar poliatômicos, maior a necessidade do emprego da DRC. A partir desses resultados pode-se confirmar a vazão de trabalho adotada de $0,30 \text{ mL min}^{-1}$. Esta vazão está compreendida em uma região de vazão entre $0,15$ e $0,45 \text{ mL min}^{-1}$ que demonstrou ser a região crítica para o emprego com o máximo de eficiência na redução de poliatômicos, menor perda do sinal analítico, ganhos nas razões sinal/ruído e, conseqüente melhora dos valores de BEC e LOD.

Buscando a compreensão da formação e destruição de espécies poliatômicas nas razões m/z 51, 52 e 53 para a quantificação de Cr e V em amostras de petróleo digeridas e da obtenção das melhores condições de trabalho da DRC para compensar os interferentes advindos dessa matriz dever-se-ão considerar os efeitos decorrente da presença de enxofre (S) e de possíveis espécies que poderão causar a sobreposição de sinal na quantificação de Cr e V. Para melhor compreensão dos fenômenos e das conseqüências do emprego da DRC no desempenho analítico do ICP-MS e na quantificação dos analitos decidiu-se monitorar a formação de dupla carga e óxidos. A partir desse estudo verificaram-se as conseqüências das otimizações feitas para Cr e V sobre o sistema e seus efeitos sobre análise multi-elementar.

7.4 – Avaliação da formação de óxidos e dupla carga em função do emprego da DRC e suas conseqüências em uma análise multi-elementar

Buscou-se monitorar o comportamento do ICP-MS em relação à intensidade de sinal (cps) em uma solução contendo ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr, V, Li, In, Ba, Ce e U em HNO_3 5 % v/v) frente às diferentes vazões de NH_3 . As vazões de NH_3 empregadas compreendem a região de melhor desempenho da DRC para esses estudos. Os resultados são apresentados na Tabela 1.21.

TABELA 1.21 - Intensidade de sinal (cps) em uma solução multi-elementar ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr, V, Li, In, Ba, Ce e U em meio HNO_3 5 % v/v).

Isótopos (cps)	DRC – NH_3 (mL min^{-1})					
	s/ DRC	0,15	0,30	0,45	0,60	0,80
$^{52}\text{Cr}^+$	100297	43171	30854	20167	18459	40300
$^{53}\text{Cr}^+$	15974	40211	62332	63946	51313	42729
$^{51}\text{V}^+$	90526	198413	297209	295736	203181	109091
$^7\text{Li}^+$	4779	3992	1333	640	258	87
$^{115}\text{In}^+$	181331	414860	555874	564952	495884	54041
$(^{69}\text{Ga}) ^{138}\text{Ba}^{++}$	3826	10168	12951	12363	9675	7806
$^{138}\text{Ba}^+$	145713	458890	705864	695710	582797	598567
$^{139}\text{La}^+$	120506	282391	205018	84893	38125	12584
$(^{155}\text{Gd}) ^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$	5215	39894	72235	115457	142441	137974
$^{238}\text{U}^+$	54685	109654	63816	20224	5329	1078
Razões (%)						
$^{138}\text{Ba}^{++} / ^{138}\text{Ba}^+$	2,63	2,22	1,83	1,78	1,66	1,30
$^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+ / ^{139}\text{La}^+$	4,33	14,13	35,23	136,00	373,62	1096,42

Em geral observa-se a melhora de desempenho do equipamento para a maioria dos isótopos monitorados (Figura 1.35) e na redução de espécies duplamente carregadas (Ba^{++}), entretanto verificou-se a maior formação de óxidos na razão m/z 155 ($^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$).

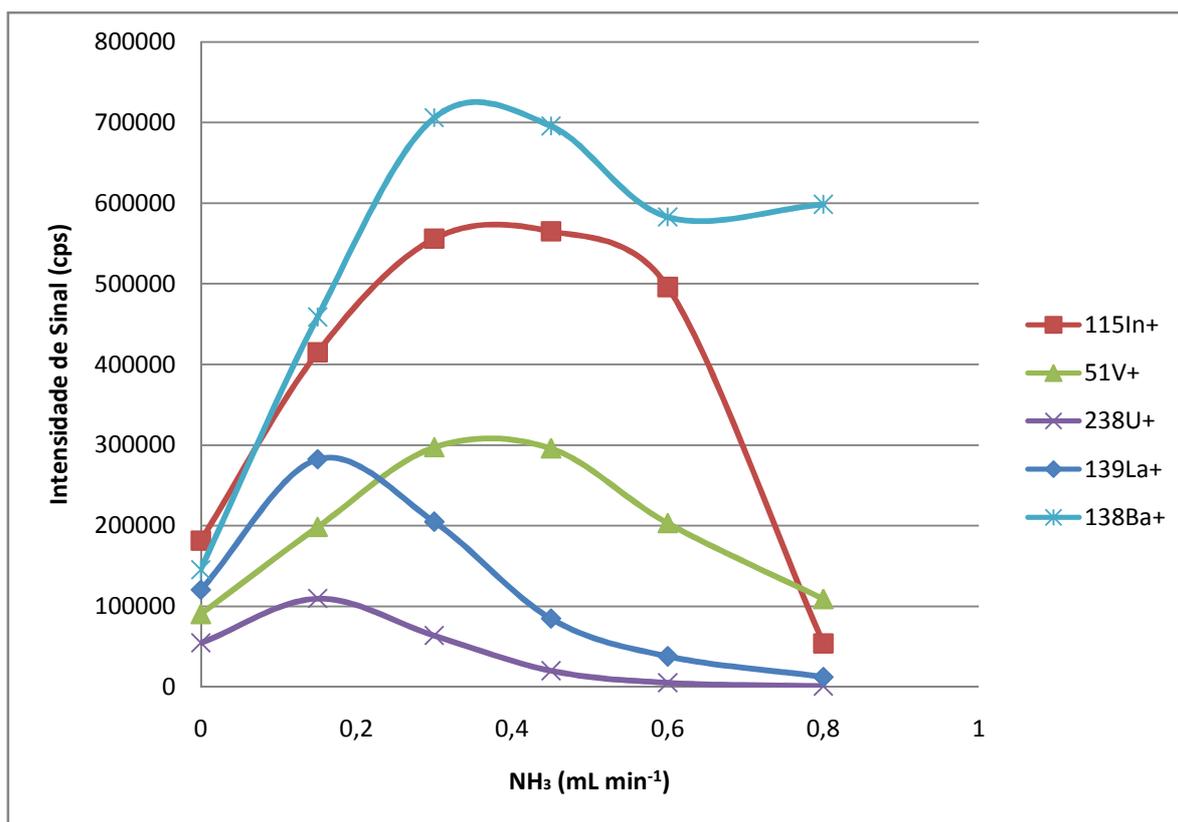


FIGURA 1.35 - Avaliação das intensidades de sinal para diferentes elementos empregados para a otimização diária do sistema.

Nas condições otimizadas (vazão de $\text{NH}_3 = 0,3 \text{ mL min}^{-1}$, Tabela 1.14) observa-se a redução de 20 % de espécies dupla carga e o aumento de 9 vezes para óxidos em relação ao emprego do ICP-MS sem a DRC. Em primeira análise estima-se que esse comportamento dificultaria a determinação e monitoramento de espécies capazes de formar óxidos no plasma como elementos terras raras. Uma possível explicação para esse fenômeno esteja relacionada ao efeito combinado da desfocalização do Ce e, possivelmente à formação de $^{137}\text{Ba}^{18}\text{O}^+$ estejam acentuando a razão $^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+ / ^{139}\text{La}^+$, o que levaria a um falso indicativo do incremento dessas razões a partir de uma vazão de NH_3 crescente. Em relação às intensidades de sinal verificam-se comportamentos parabólicos decrescentes. A intensidade máxima para os isótopos monitorados foram obtidas em vazão igual a $0,3 \text{ mL min}^{-1}$, exceto para $^{52}\text{Cr}^+$. Mesmo com a perda do sinal analítico para o $^{52}\text{Cr}^+$ pode-se observar o incremento do SBR, BEC e LOD para esse isótopo conforme estudos anteriores.

Esse comportamento parabólico também foi reportado por TANNER *et al.* (2002) para diferentes elementos quantificados em DRC-ICP-QMS quando se

empregou NH_3 sob diferentes vazões na DRC. Os sinais dos íons aumentam inicialmente devido à focalização dos analitos ao longo do eixo da célula, melhorando a transmissão para o analisador de massas. A inclinação das porções lineares dos perfis de sinal dos íons são inversamente proporcionais à constantes de velocidade de reação (TANNER *et al.*, 2002).

O decaimento que ocorre para a maioria dos elementos à medida que a vazão de NH_3 na cela aumenta deve-se, principalmente, a natureza química do NH_3 em formar agrupamentos (“cluster”) e de ser um bom doador de elétrons (espécies NH_3^+ e NH_4^+), favorecendo os fenômenos colisionais e de espalhamentos. Em função dessas propriedades, considerando-se também uma possível formação de $\text{Ba}^+(\text{NH}_3)_x$ que esteja contribuindo para o aumento das contagens na razão m/z 156, resultando num desvio na razão $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$.

Comportamentos similares foram observados por TANNER *et al.* (2002) ao avaliar a formação dos “clusters” de $\text{Fe}^+(\text{NH}_3)_x$ em soluções contendo íons Fe quando a célula era operada com baixas valores de q .

8 – CONCLUSÃO PARCIAL – DRC-ICP-QMS

Em função dos estudos de geração e correção de interferências espectrais baseado na formação de espécies poliatômicas contendo Ar, Cl, C e S observou-se o bom desempenho da câmara dinâmica de reação na minimização de espécies poliatômicas.

O parâmetro de Mathieu RPq e a vazão necessária de amônia na cela dinâmica de reação foram os aspectos mais críticos para o bom desempenho analítico do DRC-ICP-QMS. Conforme observado na literatura (GIOUMOISIS *et al.*, 1958, SU *et al.*, 1978, SU *et al.*, 1982, LIAS *et al.*, 1988, ANICICH, 1993, TANNER *et al.*, 2002, D'ILLIO *et al.*, 2011) a elevada reatividade do NH₃ em condições controladas de pressão, temperatura e campo eletromagnético alternado promove uma série de reações exotérmicas de transferência de elétrons e de carga que apresentam elevadas velocidades reacionais com espécies poliatômicas e baixa velocidade de reação com Cr e V. Em relação ao cromo verificou-se que, em condições otimizadas do DRC-ICP-QMS, os isótopos ⁵²Cr⁺ e ⁵³Cr⁺ foram os que apresentaram melhores valores de SBR, BEC e LOD. O isótopo ⁵¹V⁺ foi o mais adequado para a determinação de vanádio.

Para baixas vazões de gás através da DRC observou-se o melhoramento na transmissão dos íons Cr⁺ e V⁺, entretanto, ao empregar vazões de NH₃ superiores àquelas estabelecidas na otimização verificavam-se, além da redução do sinal analítico, a formação de diversas espécies poliatômicas em outras razões massa/carga, possivelmente devido a formação de complexos com o excesso de NH₃ introduzido no sistema (TANNER *et al.*, 2002, ION CHEMISTRY LAB, 2012).

Capítulo 2

Aplicações analíticas

9 – PREPARO DE AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÕES ESPECTROMÉTRICAS

O preparo de amostra é considerado uma etapa crítica da sequência analítica para a determinação multielementar em amostras orgânicas e inorgânicas devido a possibilidades de perdas e contaminações antes das determinações analíticas por técnicas espectroanalíticas, e.g. espectrometria de absorção atômica (AAS), ICP OES e ICP-MS (KRUG e SANTOS Jr, 2008). Procedimentos de decomposição de amostras têm sido amplamente estudados e aperfeiçoados, principalmente a partir da década de 1990 com a ampla divulgação, desenvolvimento e emprego de sistemas de digestão assistidos por radiação micro-ondas combinando parâmetros desejáveis em uma rotina analítica, tais como o menor tempo de digestão com a alta eficiência de decomposição em frascos fechados (MESKO *et al.*, 2006). Nesse sentido têm sido propostos muitos procedimentos de preparo de amostra fundamentados em digestão assistida por radiação micro-ondas, combustão, calcinação e digestão por via úmida em frascos abertos ou fechados para diferentes matrizes, cada qual com suas vantagens e limitações (MESKO *et al.*, 2006, MAGALHÃES *et al.*, 2008, FLORES *et al.*, 2008, NOGUEIRA *et al.*, 2008). De qualquer forma não há um procedimento analítico e de digestão de amostras universal, sendo que a seleção de um dado procedimento depende de fatores como a concentração do analito na amostra, a natureza da matriz e o método analítico a ser empregado para as determinações dos analitos. A determinação analítica dos componentes inorgânicos em petróleo cru e seus derivados apresenta elevado interesse para o setor petroquímico devido ao controle de qualidade permanente na produção e craqueamento do petróleo bem como do controle da emissão de seus derivados (STIGTER *et al.*, 2000, SOUZA *et al.*, 2006).

10 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO EM SISTEMAS FECHADOS

A necessidade de procedimentos de preparo de amostras e instrumentais eficientes e confiáveis para a determinação de constituintes inorgânicos em petróleo cru e seus derivados torna-se cada vez mais críticos em função de: *i*) questões de processo, para que não haja a corrosão precoce de dutos, fornos e refinadores durante a etapa de processamento e beneficiamento do óleo cru, *ii*) questões de engenharia, com o consumo de insumos de motores, bem como o envenenamento de catalisadores por elementos traços de origem geológica ou por contaminação durante o ciclo produtivo, *iii*) questões normativas de qualidade, controle ambiental e saúde pública, pois é sabido que a dispersão e exposição a compostos organometálicos e metálicos proveniente das atividades e combustão incompleta podem trazer sérios prejuízos ao ambiente e à saúde humana. Neste ponto deve-se ressaltar que a emissão de elementos como Ni e V tem sido estritamente controlada em muitos países (SOUZA *et al.*, 2006, PEREIRA, 2007, PEREIRA *et al.*, 2010).

O cromo está predominantemente associado com a matriz de hidrocarboneto (STIGTER *et al.*, 2000) enquanto que elementos como Cd, Cu e Zn são decorrentes de material particulado e sedimentar que vem misturado ao óleo cru no momento da extração do poço. Como o Cr está mais ligado à matriz orgânica torna-se necessário um procedimento de digestão capaz de disponibilizar o Cr em solução e minimizar o teor residual de carbono, pois é bem documentada a interferência espectral que carbono causa sobre as determinações de Cr por ICP-MS.

A decomposição por via úmida em sistema fechado sob temperaturas elevadas começou a ser mais utilizada após o desenvolvimento dos frascos de politetrafluoretileno (PTFE). Uma das limitações dessa técnica de decomposição está na reduzida massa de amostra que pode ser decomposta com segurança quando comparada aos sistemas abertos de decomposição. Entretanto, o emprego de sistemas fechados oferece grande vantagem de operação por ser isolado da atmosfera de laboratório, minimizando possíveis erros de contaminação e pela possibilidade do emprego de temperaturas e pressões elevadas, o que aumenta a

eficiência da decomposição. A utilização desse procedimento de decomposição possibilita que a etapa de preparo de amostra seja mais rápida, podendo ser utilizado um volume menor de ácido quando comparado aos sistemas abertos, e minimiza a perda de analito por volatilização (MESKO *et al.*, 2006, MAGALHÃES *et al.*, 2008, FLORES *et al.*, 2008, NOGUEIRA *et al.*, 2008).

O frasco de combustão de Schöniger e a bomba de combustão são classificados como técnicas de preparo de amostra por combustão em sistema fechado. Entretanto, a proposta nos últimos dez anos da combustão induzida por micro-ondas em sistema fechado fez com que o emprego dos frascos e bombas de combustão decrescesse com o tempo. Os sistemas empregando radiação micro-ondas apresentam vantagens significativas com relação às outras técnicas. Conseqüentemente, a combustão induzida por micro-ondas vem sendo implementado e pode ser considerada como uma tendência na decomposição por combustão em sistemas fechados (MESKO *et al.*, 2006, MAGALHÃES *et al.*, 2008, FLORES *et al.*, 2008, NOGUEIRA *et al.*, 2008, PEREIRA, 2007, MELLO *et al.*, 2009, PEREIRA *et al.*, 2010).

10.1 - Decomposição por via úmida com aquecimento assistido por radiação micro-ondas (MAD)

A maior rapidez de decomposição é a principal característica do aquecimento assistido por radiação micro-ondas quando comparado com sistemas abertos de preparo de amostras com aquecimento condutivo. A técnica de decomposição em sistema fechado empregando aquecimento assistido por radiação micro-ondas vem sendo amplamente empregada nas últimas décadas para o preparo de amostras para posterior determinação de constituintes inorgânicos (MESKO *et al.*, 2006, MAGALHÃES *et al.*, 2008, PEREIRA, 2007).

A possibilidade de controlar a pressão e a temperatura durante a etapa de decomposição é considerada uma das maiores vantagens por possibilitar um melhor controle das condições reacionais e da eficiência de digestão. Em geral, as vantagens associadas a essa técnica são semelhantes às mencionadas para os sistemas fechados de alta pressão com aquecimento convencional, tais como maior eficiência da decomposição devido à maior temperatura empregada, menor risco de perda por volatilização do analito, menor risco de contaminação e menor

consumo de reagentes (MESKO *et al.*, 2006, MELLO *et al.*, 2009, PEREIRA *et al.*, 2010).

10.2 – Decomposição por combustão induzida por micro-ondas (MIC)

Conforme discutido na literatura (MESKO *et al.*, 2006, PEREIRA, 2007, FLORES *et al.*, 2008, MELLO *et al.*, 2009, PERERIRA *et al.*, 2010), a combustão induzida por micro-ondas foi recentemente proposta com o objetivo de associar as vantagens da digestão por via úmida com aquecimento assistido por radiação micro-ondas e da combustão em sistemas fechados, como a bomba de combustão e frasco de oxigênio. Essa técnica foi adaptada em forno de micro-ondas comercial, que foi originalmente desenvolvido para ser utilizado em decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas (BARIN *et al.*, 2006). A decomposição é feita em atmosfera de oxigênio utilizando a radiação micro-ondas para iniciar a ignição da amostra. Após a combustão, os gases são absorvidos em uma solução apropriada e pode-se utilizar uma etapa de refluxo para assegurar boa recuperação dos analitos (BARIN *et al.*, 2006, PEREIRA, 2007, PEREIRA *et al.*, 2010).

11 – MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as soluções preparadas foram empregados reagentes de grau analítico e água ultrapura (resistividade de 18,2 M Ω cm) obtida com um sistema Milli-Q (Millipore, Billerica, MA, EUA). Soluções de calibração foram preparadas a partir de soluções estoque contendo 10 mg L⁻¹ de todos os elementos estudados e empregados para a calibração diária em DRC-ICP-QMS, ICP-QMS-CRI e ICP OES (SCP33 MS, SCP Science, Quebec, Canadá). As soluções foram preparadas a partir de diluições de soluções padrão (Ba, Be, Ce, Cr, In, Th, U e V) em 5 % v/v de HNO₃ (Merck, Darmstadt, Alemanha) na faixa de calibração compreendida entre 0,025 e 10 μ g L⁻¹ para medidas conduzidas em DRC-ICP-QMS e ICP-QMS-CRI. Para determinações usando ICP OES, as soluções analíticas de calibração continham entre 5 e 100 μ g L⁻¹. Ácidos nítrico e clorídrico (Merck) foram subdestilados em subdestilador em quartzo (Milestone). Soluções padrão foram empregadas para calibração externa em ICP-QMS-CRI, sendo preparadas a partir de diluição de soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ dos elementos investigados e daqueles empregados para a calibração diária: Ba, Ce, Cr, Li, In, Th e V (Tec-Lab, Hexis, São Paulo, SP, Brasil) em 0,014 mol L⁻¹ HNO₃.

Para minimizar interferentes e possíveis contaminações das vidrarias e frascos de polipropileno empregados fez-se a lavagem com sabão, água corrente e água desionizada, seguida de uma etapa na qual os frascos foram mantidos em HNO₃ 10 % v/v por 24 h. O resíduo ácido era retirado dos materiais lavando-os com água desionizada e, posteriormente, postos para secar em capela de fluxo laminar.

11.1 – Amostras

Foram digeridas amostras de petróleo pesado procedentes de três diferentes poços. Por questões de propriedade industrial as amostras foram classificadas em (A), (B) e (C). As concentrações de V determinados no LAQIA (UFSM, RS) foram 30,8, 11,7 e 3,99 μ g g⁻¹ nas amostras (A), (B) e (C), respectivamente. As concentrações de Cr nas amostras não foram determinadas previamente. Para validação do procedimento empregou-se material de referência certificado (CRM) de óleo lubrificante (NIST 1084a). Esse material contém concentrações de Cr e V iguais a 98,3 e 95,9 μ g g⁻¹, respectivamente.

11.2 – Instrumentação

A decomposição das amostras por combustão induzida por micro-ondas (MIC) e por via úmida (MAD) foi feita em um sistema pressurizado com aquecimento por radiação micro-ondas Multiwave 3000 (Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, <http://www.antonpaar.com> Áustria) (Figura 2.1). Para o procedimento de extração de cloreto com água utilizando aquecimento por radiação micro-ondas também foi utilizado o mesmo equipamento. O sistema é equipado com oito frascos de quartzo com capacidade para 80 mL. As condições máximas de operação para a temperatura, pressão e potência são 280 °C, 80 bar e 1,4 kW, respectivamente. O sistema utilizado possui sensores de temperatura e pressão, possibilitando a medição desses parâmetros em tempo real (PEREIRA, 2007).



FIGURA 2.1 – Forno de micro-ondas comercial e frascos de quartzo utilizados para decomposição das amostras empregando sistemas fechados e pressurizados (Adaptado de PEREIRA, 2007).

Na decomposição utilizando MIC foi utilizado um suporte de quartzo que é inserido no interior do frasco. Esse suporte apresenta algumas modificações em relação ao suporte disponível comercialmente. Adaptou-se uma peça de quartzo que serve como proteção da tampa de Teflon e auxilia na etapa de refluxo (Figura 2.2). A amostra de petróleo foi envolvida por polietileno e colocada sobre o papel de filtro posicionado na base do suporte de quartzo. O frasco é fechado e pressurizado com O₂ (20 atm), em seguida, a ignição é induzida por radiação micro-ondas e a amostra é decomposta termicamente.

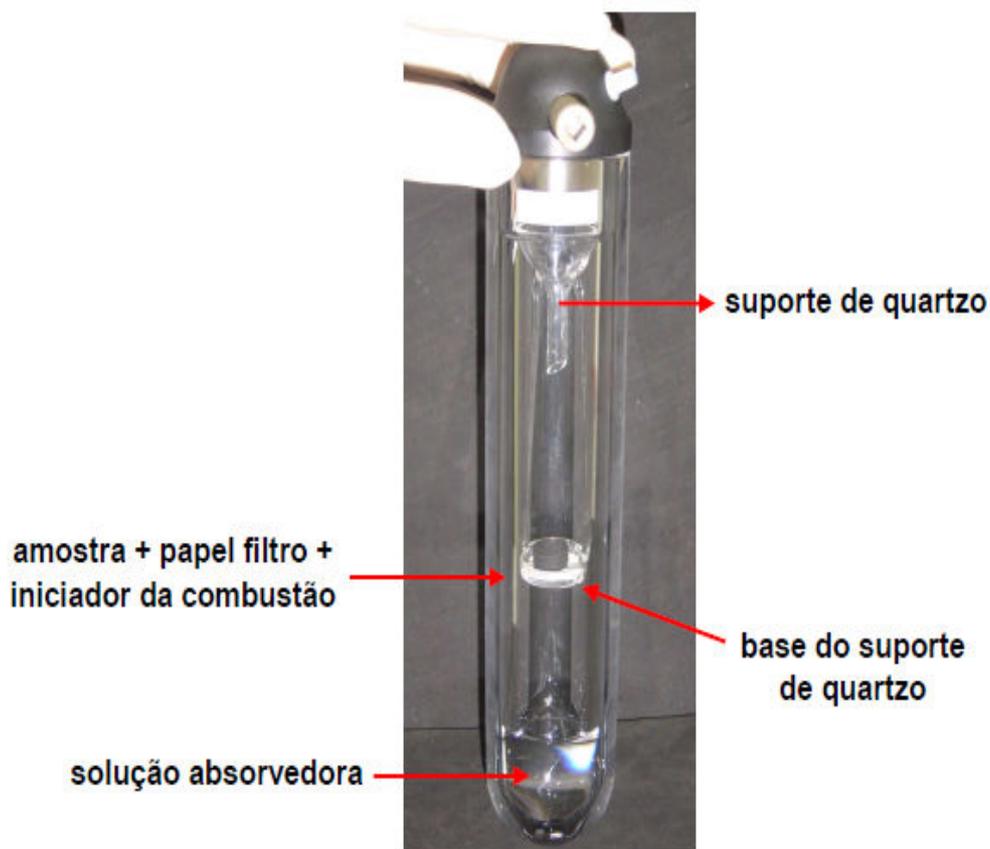


FIGURA 2.2 - Esquema do sistema empregado para a digestão da amostra baseado em combustão induzida por micro-ondas (Extraído de PEREIRA, 2007).

As determinações de carbono, cloro e enxofre foram feitas com espectrômetro de emissão óptica acoplado a plasma indutivo (ICP OES Spectro Ciros CCD, Alemanha) com vista axial, equipado com câmara de nebulização de duplo passo (tipo *Scott*), uma tocha de quartzo com tubo injetor de 2,5 mm de diâmetro interno e nebulizador de fluxo cruzado. As condições de operação são apresentadas abaixo na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – Condições de operação do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para determinação de C, Cl e S.

Parâmetros do plasma	C e S	Cl
Potência do Plasma (kW)	1,45	1,65
Vazão do gás de refrigeração (L min ⁻¹)	14,0	14,5
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,0	1,0
Vazão do gás de Nebulização (L min ⁻¹)	1,00	0,90
Gerador de Radiofrequência (MHz)		27,0
Posição da tocha (mm)		
Horizontal		-1,0
Vertical		2,0
Profundidade		1,0
Tempo de leitura (s)	25	20
Replicata		3
Linhas de emissão, nm	C (193,091), C (247,856), S (180,731), S (182,034), Cl (134,724), Cl (135,165)	
Elemento de referência – linha de emissão (nm, determinação de carbono)	Y (371,030)	
Elemento de monitoramento (nm)	Ar (430,010)	

Foram empregados dois espectrômetros de massa com plasma indutivamente acoplado para a determinação de Cr e V nos digeridos dos dois procedimentos de decomposição. O primeiro era equipado com interface de colisão-reação (ICP-QMS-CRI) e analisador de massa quadrupolar posicionado em 90° com a região da interface e das lentes extratoras (Bruker, Ex-Varian, 820-MS, Mulgrave, Austrália). Os fótons e espécies neutras que entram na zona de vácuo passam através da lente lateral, sendo coletados por uma bomba turbomolecular. Um amostrador automático (Varian SPS3) foi empregado para a introdução de amostras. O sistema de introdução empregado é composto de nebulizador concêntrico de baixa vazão (Meinhard Associates, Golden, CO, EUA) conectado a uma câmara de quartzo duplo passo tipo Scott revestida por um refrigerador Peltier mantido a + 3 °C para a redução de vapor de água no aerossol gerado. O outro ICP-QMS empregado é equipado com uma cela dinâmica de reação (DRC) (PerkinElmer-SCIEX, Model

Elan DRC II, Thornhill, Canadá). O sistema de introdução de amostra também é composto de um nebulizador concêntrico de baixa vazão (Meinhard Associates) conectado a uma câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, West Melbourne, Austrália) e uma tocha de quartzo com tubo injetor de quartzo de 2,0 mm. A introdução de amostra nesse equipamento foi feita manualmente. Na Tabela 2.2 são apresentadas as condições de operação para o ICP-QMS-CRI e DRC-ICP-QMS.

TABELA 2.2 – Condições operacionais dos ICP-QMS-CRI e DRC-ICP-QMS para a determinação de Cr e V em digeridos de óleo cru de petróleo oriundo dos procedimentos MAD e MIC.

	ICP-QMS-CRI	DRC-ICP-QMS
Gerador de radiofrequência (MHz)	27	40
Potência aplicada (kW)	1,4	1,3
Fluxos de Argônio (L min ⁻¹)		
<i>Plasma</i>	18,0	15,0
<i>Auxiliar</i>	1,8	1,2
<i>Periférico</i>	0,15	--
Vazão do gás de nebulização	0,95	1,10
Profundidade de amostragem (mm)		5,5
Cone de amostragem (orifício, mm)		Platina, (0,8)
Cone “skimmer” (orifício, mm)		Platina, (1,2)
Vazão de gás (H ₂ or He) através do cone “skimmer” (mL min ⁻¹)	50	--
Vazão de gás na DRC (NH ₃) (mL min ⁻¹)	--	0,3
Voltagem das lentes iônicas (V)		
1ª lente extratora	- 10	
2ª lente extratora	- 120	Auto lens
3ª lente extratora	- 242	
Lente lateral	- 210	--
Quadrupolo		
<i>voltage do detector</i> (V)	2900	-1800 (analógico) + 600 (pulso)
Voltagem da cela (V)	--	-26
Voltagem das lentes iônicas (V)	--	- 2
Corrente elétrica aplicada ao quadrupolo (V)	--	- 6,5
<i>RPq</i>	--	0,65; 0,10; 0,40
Alta / baixa resolução (AMU)	0,80 / 0,78	--
Tempo de integração do sinal (ms)	10	25
Réplicas / amostra	5	3
“ <i>Uptake delay</i> ” (s)	60	60
“ <i>Stabilization delay</i> ” (s)	10	10

11.3 – Reagentes e vidrarias para decomposição por MIC

A solução de nitrato de amônio 6 mol L^{-1} , utilizada como iniciador da combustão, foi preparada a partir da dissolução de NH_4NO_3 (Merck) em água produzida em sistema Milli-Q. Foi utilizado oxigênio com pureza de 99,9991% (White Martins) para a pressurização dos frascos de quartzo do sistema de combustão. A vidraria utilizada e outros materiais comuns de laboratório foram descontaminados por imersão em HNO_3 5 % v/v (Carlo Erba) por pelo menos 24 h e, posteriormente, lavados com água desionizada. O polietileno utilizado como invólucro da amostra foi adquirido em estabelecimento comercial e foi descontaminado com álcool etílico e com HNO_3 10 % v/v. O papel de filtro Schleicher & Shüll (n.º 5891, 90 mm de diâmetro, Alemanha) utilizado na base do suporte do sistema de combustão também foi descontaminado pelos mesmos procedimentos citados anteriormente.

Para a avaliação da etapa de descontaminação, foi feita a decomposição do polietileno e do papel de filtro em sistema fechado por MIC, antes e após a descontaminação do material. Para isso foram pesados, aproximadamente, 500 mg de cada material nos copos de quartzo e foram adicionados 6 mL de HNO_3 concentrado. O programa de aquecimento do forno micro-ondas para a decomposição de polietileno e do papel de filtro é constituído de três etapas. Na 1ª etapa empregava-se potência de 500 W, tempo de rampa e permanência de 5 min e exaustão no modo ventilação 1 (Fan 1). Na 2ª etapa aplicava-se uma potência de 100 W, tempo de rampa de 15 min e permanência de 20 min e exaustão no modo ventilação 1 (Fan 1). Na 3ª etapa os digeridos eram resfriados. Nessa etapa desligava-se a fonte micro-ondas e executava o resfriamento por 20 min empregando o modo ventilação 2 (Fan 2) para exaustão. A taxa de aumento de pressão no sistema é de 3 bar s^{-1} enquanto que a temperatura e pressão máximas permitidas são de 280 °C e 80 bar, respectivamente. Ultrapassando um desses limites o sistema automaticamente desativava o magnetron.

12 – PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Foram empregados e avaliados dois procedimentos de digestão por micro-ondas em sistema fechado para a decomposição de amostras de petróleo e do CRM de óleo lubrificante (NIST 1084a) para posterior determinação de Cr e V por ICP-MS. O 1º procedimento fundamentou-se em digestão assistida por micro-ondas

e o 2º focou a digestão por combustão induzida por micro-ondas. A eficiência de digestão foi avaliada em termos dos teores de cloro e enxofre e teor residual de carbono nas amostras digeridas de modo a obter os menores teores em solução desses elementos, principalmente carbono pela conversão a CO₂ após a combustão.

12.1 – Preparo de amostras

As amostras de petróleo foram previamente aquecidas em estufa a 80°C e homogeneizadas durante 30 min. Para a formação do invólucro para encapsular as amostra de petróleo extrapesado, o filme de polietileno (com dimensões de 8 x 8 cm, massa de 50 mg), foi colocado sobre uma placa de polietileno, sendo pressionado para baixo, com um auxílio de um bastão de Teflon, para que formasse uma depressão a ser preenchida com a amostra. O petróleo, previamente aquecido a temperatura de 80 °C, para reduzir a viscosidade, foi colocado sobre o filme de polietileno com auxílio de uma seringa. O invólucro foi fechado com o auxílio de uma pinça e selada sob aquecimento com o auxílio de uma resistência elétrica, sendo que o excesso de polietileno foi eliminado. Foram utilizadas massas de amostras entre 100 a 200 mg.

12.2 – Decomposição de petróleo por combustão induzida por micro-ondas

Após o preparo das amostras nos invólucros de polietileno, essas foram colocadas sob o papel de filtro posicionado na base do suporte de quartzo. Foram adicionados 50 µL da solução de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹ diretamente no papel de filtro, conforme já estabelecido (FLORES *et al.* 2004). Posteriormente, foram adicionados 6 mL de HNO₃ concentrado como solução absorvedora no frasco de quartzo e o suporte foi colocado no interior do frasco. Os frascos foram fixados no rotor e pressurizados com oxigênio a 20 bar por 1 min. Após a pressurização o conjunto foi posicionado no interior da cavidade do forno de micro-ondas e submetido ao programa de aquecimento constituído de duas etapas. Na 1ª etapa empregava-se potência de 1,4 kW, tempo de rampa e permanência de 5 min e exaustão no modo ventilação 1 (Fan 1). Na 2ª etapa se resfriava os digeridos. Nessa etapa desligava-se a fonte micro-ondas e executava o resfriamento por 20 min

empregando o modo ventilação 2 (Fan 2) para exaustão. A taxa de aumento de pressão no sistema é de 3 bar s^{-1} enquanto que a temperatura e pressão máximas permitidas são de $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 80 bar , respectivamente. Ultrapassando um desses limites o sistema automaticamente desativava o magnetron.

Após o final do programa e resfriamento dos frascos, o rotor foi retirado da cavidade do forno e a pressão interna dos frascos foi eliminada pela abertura da válvula de escape de gases. Os frascos foram retirados do rotor e agitados manualmente para que ocorresse a lavagem do suporte e das paredes do frasco. As paredes do frasco e o suporte de quartzo foram lavados com água e foi feita a aferição para 30 mL em um frasco de polipropileno. Para facilitar o processo de combustão, a taxa de aumento de pressão durante o programa de aquecimento foi modificado de $0,8$ para 3 bar s^{-1} pois, dessa forma, o sistema permite que a pressão aumente em função do tempo sem interromper a incidência de radiação micro-ondas. Quando a taxa de pressão selecionada é excedida, a irradiação de micro-ondas é interrompida e, automaticamente, o sistema de exaustão do forno é acionado como forma de segurança. Se a taxa de aumento de pressão for normalizada, o equipamento inicia novamente a aplicação de micro-ondas na cavidade do forno.

12.3 – Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas

A decomposição das amostras por via úmida foi feita em sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas. Para tal, foram transferidas exatamente em torno de 200 mg de amostra para frasco de quartzo e adicionados 6 mL de HNO_3 concentrado. Posteriormente, os frascos foram fechados e submetidos ao programa de aquecimento apresentado na Tabela 2.3.

TABELA 2.3 - Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de petróleo e do material de referência NIST 1084a.

Etapa	Potência, W	Tempo de rampa, min	Tempo de permanência, min	Exaustão
1	400	5	10	Fan 1
2	1000	5	10	Fan 1
3	0		20	Fan 2*

Taxa de aumento de pressão: $3,0 \text{ bar s}^{-1}$, temperatura máxima: $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão máxima: 80 bar; *etapa de resfriamento.

Após o final do programa e arrefecimento dos frascos, os digeridos foram transferidos dos frascos de quartzo para recipientes de polipropileno e aferidos a 30 mL com água destilada-desionizada.

13 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

13.1 – Teores de cloro e enxofre e teor residual de carbono

Em função da concentração de ácido resultante das digestões (20% v/v) e dos elevados teores de carbono e enxofre foi necessário diluir as amostras por um fator de cinco vezes (Tabela 2.4) anteriormente às determinações por ICP OES.

TABELA 2.4 - Faixa de linearidade correspondente a cada comprimento de onda monitorado para as determinações.

Elemento (λ , nm)	Mínimo	Máximo
C (193,091)	3,01 ^a	897 ^a
C (247,856)	3,47 ^a	901 ^a
Cl (134,724)	242 ^b	24.000 ^b
Cl (135,165)	563 ^b	23.900 ^b
S (180,731)	19,7 ^b	12.100 ^b
S (182,034)	32,5 ^b	12.200 ^b

a: concentração em mg L⁻¹;

b: concentração em µg L⁻¹

Os valores de BEC, LOD e erro padrão das curvas analíticas de calibração obtidas durante as análises são apresentados na Tabela 2.5. As soluções de calibração para C e S foram preparadas em HNO₃ 5 % v/v. Para a elaboração da curva analítica de Cl foram empregadas soluções contendo NH₄OH 5 % v/v.

TABELA 2.5 - Valores de BEC, LOD, desvio padrão (SD) e r² para Cl, C e S.

Parâmetro	Cl mg L ⁻¹	Cl mg L ⁻¹	C mg L ⁻¹	C mg L ⁻¹	S µg L ⁻¹	S µg L ⁻¹
	134,724	135,165	193,091	247,856	180,731	182,034
BEC	3,9	7,72	9,7	33,8	529	896
LOD	47,5	37,6	3,0	3,5	19,7	32,5
SD	1,2	2,8	4,8	1,4	17,9	13,8
r ²	0,99988	0,99933	0,99993	0,99999	0,99999	0,99999

Para a determinação quantitativa de halogênios costuma-se empregar solução de NH₃ como solução absorvedora na decomposição induzida por micro-

ondas. Recentemente BARBOSA *et al.* (2012) avaliaram a eficiência de digestão por MIC empregando diferentes concentrações de NH_3 como solução absorvedora para a determinação de Br, Cl e I em grãos de soja e em material de referência de semente de milho. Os autores demonstraram que quanto maior a concentração de NH_3 , maior a capacidade do meio reter os analitos em solução. Entretanto, os autores não fazem menção ao comportamento dos halogênios e teor residual de carbono em meio ácido.

De qualquer modo, o objetivo das digestões ácidas neste trabalho de tese foi o de minimizar os efeitos matriciais sobre as determinações analíticas de Cr e V. Como a matriz apresenta elevadas concentrações de C, Cl e S, elementos potencialmente interferentes nas determinações de Cr e V por ICP-QMS, buscaram-se minimizar as concentrações de C, Cl e S nos digeridos. As concentrações de Cl, C e S nos digeridos são apresentadas na Tabela 2.6 em função da origem da amostra e do procedimento de preparo de amostra empregado.

TABELA 2.6 – Teores médios de Cl e S e de C residual e respectivos desvios padrão nos digeridos (n = 3).

Digestão ácida assistida por micro-ondas			
	Cl (mg g^{-1}) (135,165 nm)	C (mg g^{-1}) (193,091 nm)	S ($\mu\text{g g}^{-1}$) (182,034 nm)
A	328,3 ± 73,7	305,4 ± 37,2	18,2 ± 0,1
B	516,7 ± 20,9	683,9 ± 128,5	20,5 ± 9,6
C	369,3 ± 83,4	528,0 ± 83,5	18,9 ± 2,0
NIST 1084 ^a	58,5 ± 93,9	865,5 ± 68,0	30,1 ± 8,0
Combustão induzida por micro-ondas			
A	<23,2	< 9,3	< 9,8
B	265,5 ± 85,4	< 9,3	16,7 ± 4,0
C	104,8 ± 18,8	< 9,3	< 9,8
NIST 1084 ^a	334,1 ± 54,8	209,5 ± 65,8	6,3 ± 2,7

A,B,C: poços de petróleo A, B e C; NIST 1084a, (óleo lubrificante): Concentração do S: $1700 \mu\text{g g}^{-1}$; Concentrações de C e Cl: não certificados.

Ao comparar os procedimentos de preparo de amostra observa-se que os teores de C, Cl e S resultantes empregando-se MIC foram menores que aqueles observados para digestão via úmida assistida por micro-ondas. As amostras em que ocorreram teores elevados de C e Cl para o preparo com MIC deveu-se à combustão incompleta da amostra, resultando em digeridos com elevado teor de sólidos. Os digeridos resultantes da combustão incompleta apresentavam elevada opacidade quando comparada com aquelas em que a combustão foi eficiente e com aparência mais translúcida que aquelas resultantes da digestão assistida por micro-ondas. Ao tomar por referência os teores obtidos para o CRM observou-se que, empregando HNO_3 como solução absorvedora no procedimento de combustão induzida por micro-ondas os teores de C e S foram menores quando comparados ao procedimento de digestão. Possivelmente deve-se a maior formação de espécies CO , CO_2 e SO_x devido à saturação e combustão ocorrida nas digestões por MIC, resultando em digeridos com elevado teor de gás dissolvido. Somente as soluções advindas da MIC apresentavam bolhas de gás em solução.

Assim, para ambos os procedimentos de digestão observou-se que os teores resultantes de C, Cl e S na maioria dos digeridos estavam abaixo de 1000 mg L^{-1} . Os teores de C, Cl e S resultantes estão dentro do previsto para os estudos de otimização do DRC-ICP-QMS, no qual se empregaram soluções contendo 1000 mg g^{-1} de C, Cl e S e $5 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cr e V, enquanto que, em estudos conduzidos em ICP-QMS-CRI, as soluções empregadas continham 10000 mg g^{-1} de C, Cl e S e $50 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cr e V. Desse modo, espera-se que os possíveis interferentes nas determinações de Cr e V sejam minimizados ou completamente corrigidos empregando-se a DRC e/ou a CRI.

13.2 – Avaliação dos dispositivos CRI e DRC na determinação de Cr e V em digeridos de petróleo

A eficiência na minimização dos interferentes poliatômicos empregando-se a CRI e DRC foi avaliada em digeridos de óleo cru de petróleo e material de referência certificado de óleo lubrificante advindos de cada procedimento de preparo de amostra. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 2.7 e 2.8 para DRC-ICP-QMS e ICP-QMS-CRI, respectivamente.

TABELA 2.7 – Determinação de Cr e V em amostras de três diferentes poços de petróleo (A, B e C) empregando calibração em meio aquoso e DRC-ICP-QMS. (média ± desvio padrão, n = 3)

Digestão por via úmida assistida por micro-ondas			
	^{51}V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	^{52}Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	^{53}Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)
A	22,48 ± 0,77	0,01 ± 0,01	0,04 ± 0,003
B	10,06 ± 1,10	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01
C	4,39 ± 0,36	0,29 ± 0,01	0,01 ± 0,005
NIST 1084a (det.)	92,14 ± 0,16	82,62 ± 1,22	90,41 ± 1,19
NIST 1084a (cert.)	95,90 ± 9,40	98,30 ± 0,80	98,30 ± 0,80
%Rec	96,1	84,0	92,0
Decomposição por combustão induzida por micro-ondas			
	^{51}V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	^{52}Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	^{53}Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)
A	22,62 ± 1,15	0,37 ± 0,51	0,43 ± 0,50
B	9,79 ± 1,01	0,27 ± 0,30	0,41 ± 0,34
C	3,56 ± 0,25	0,05 ± 0,002	0,01 ± 0,01
NIST 1084a (det.)	90,26 ± 5,05	17,67 ± 5,94	18,17 ± 4,87
NIST 1084a (cert.)	95,90 ± 9,40	98,30 ± 0,80	98,30 ± 0,80
%Rec	94,1	18,0	18,5

* **det.**: determinado experimentalmente; **cert.**: valor certificado

TABELA 2.8 – Determinação de Cr e V em amostras de três diferentes poços de petróleo (A, B e C) empregando calibração em meio aquoso em ICP-QMS-CRI. (média ± desvio padrão, n = 3)

Digestão por via úmida assistida por micro-ondas			
	^{51}V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	^{52}Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	^{53}Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	média ± desvio	média ± desvio	média ± desvio
A	32,27 ± 0,80	0,18 ± 0,09	0,11 ± 0,05
B	13,07 ± 1,19	0,06 ± 0,01	0,02 ± 0,004
C	4,31 ± 0,53	0,28 ± 0,07	0,01 ± 0,005
NIST 1084a (det.)	97,65 ± 1,59	108,64 ± 1,41	93,03 ± 1,23
NIST 1084a (cert.)	95,90 ± 9,40	98,30 ± 0,80	98,30 ± 0,80
%Rec	101,8	110,5	94,6
Decomposição por combustão induzida por micro-ondas			
A	29,74 ± 5,73	1,02 ± 0,88	1,03 ± 0,85
B	10,31 ± 1,01	0,57 ± 0,30	0,62 ± 0,27
C	3,56 ± 0,25	0,21 ± 0,12	0,24 ± 0,10
NIST 1084a (det.)	95,46 ± 38,89	23,94 ± 8,02	21,00 ± 6,94
NIST 1084a (cert.)	95,90 ± 9,40	98,30 ± 0,80	98,30 ± 0,80
%Rec	99,5	24,3	21,4

* **det.**: determinado experimentalmente; **cert.**: valor certificado

Independentemente dos dispositivos o MAD foi o procedimento de preparo de amostra mais adequado para a determinação de Cr e V em amostras de NIST 1084a. Entretanto, não houve diferenças significativas entre os valores obtidos para Cr e V em digeridos de petróleo cru obtidos por ambos os procedimentos. Ao aplicar o teste t pareado ($p < 0,05$) comparando as determinações de V em digeridos obtidos por MIC e por MAD e determinação por DRC-ICP-QMS pode-se concluir com 95 % de confiança que os procedimentos de preparo foram eficientes para a determinação de V. Estatisticamente verifica-se que os resultados obtidos para Cr não foram confiáveis em decorrência de erros analíticos durante o preparo das amostras, ocorrendo o espalhamento do CRM no momento do preparo do invólucro devido a baixa tensão superficial do óleo lubrificante, culminando na baixa recuperação de Cr quando empregando MIC.

Em relação aos dispositivos empregados (DRC ou CRI) para a minimização de interferências espectrais observa-se que, independentemente do procedimento de preparo, verificou-se adequados valores de recuperações para Cr e V nos digeridos do material de referência para o procedimento baseado digestão assistida por micro-ondas. Entretanto, esse não deve ser considerado um indicativo da adequabilidade do método de preparo, porque em ambos os procedimentos, os valores médios de Cr e V obtidos para cada amostra são similares, independente da estratégia empregada para minimizar interferentes poliatômicos (Figura 2.3). Em relação ao dispositivo empregado verificou-se que ambos foram eficientes para minimizar as interferências poliatômicas gerados durante a determinação de Cr e V.

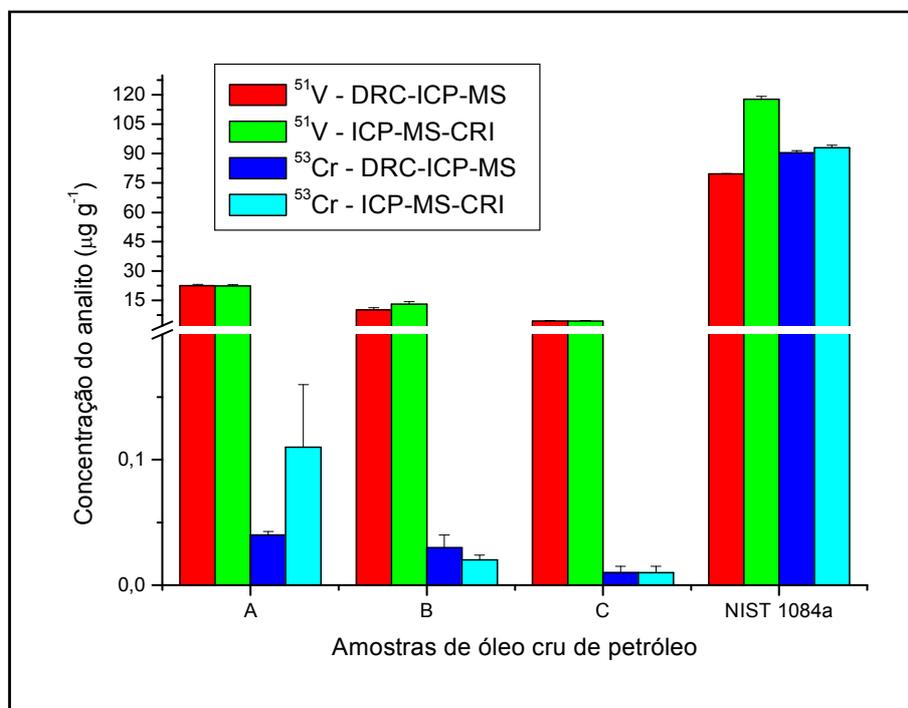


FIGURA 2.3 – Avaliação da eficiência da DRC e CRI para a minimização de interferências espectrais para a determinação de Cr e V provenientes de digestão assistida por micro-ondas.

Neste caso, pode-se atribuir os altos desvios padrão devido ao preparo dos invólucros contendo o material de referência certificado, pois devido a efeitos de tensão superficial havia o espalhamento do material sobre o filme plástico antes de selá-lo e submetê-lo à combustão. Entretanto, as amostras de petróleo extrapesado precisavam ser pré-aquecidas e injetadas no momento do preparo e devido a maior viscosidade essas amostras foram menos afetadas pela tensão superficial.

As concentrações de V são relativamente altas em amostra de petróleo, conforme observado nos dados apresentados na Tabelas 2.7 e 2.8 e em outras determinações em amostras de óleo cru de petróleo reportados na literatura (SOUZA *et al.*, 2006, MELLO *et al.*, 2009, PEREIRA *et al.*, 2010, POHL *et al.*, 2010). Com relação aos teores de Cr, há evidências que a concentração seja diminuta na maioria dos poços de extração de petróleo e que os processos de transporte, craqueamento e refino acabam elevando a concentração final de Cr advindos de contaminações diversas ao longo do processamento (STIGTER *et al.*, 2000, POHL *et al.*, 2010). Estudou-se também a estratégia de calibração. Foram feitas calibrações em meio aquoso (somente com HNO₃ 5 % v/v) e com compatibilização de matriz (1000 mg L⁻¹ de C, Cl e S em HNO₃ 5 % v/v). A seguir são apresentados os teores determinados nos digeridos e as recuperações obtidas ao empregar soluções analíticas de calibração com compatibilização de matriz (Tabela 2.9).

TABELA 2.9 - Determinação de Cr e V em amostras de três diferentes poços de petróleo (A, B e C) empregando soluções analíticas de calibração contendo 1000 mg L⁻¹ de C, Cl e S em DRC-ICP-QMS. (n = 3)

Digestão por via úmida assistida por micro-ondas			
	⁵¹ V (µg g ⁻¹)	⁵² Cr (µg g ⁻¹)	⁵³ Cr (µg g ⁻¹)
	média ± desvio	média ± desvio	média ± desvio
A	43,78 ± 1,19	0,46 ± 0,03	1,26 ± 0,056
B	22,41 ± 0,54	0,42 ± 0,07	1,31 ± 0,03
C	8,54 ± 0,90	0,37 ± 0,12	1,34 ± 0,186
NIST 1084a (det.)	155,70 ± 3,93	308,19 ± 6,04	213,32 ± 4,49
NIST 1084a (cert.)	95,90 ± 9,40	98,30 ± 0,80	98,30 ± 0,80
%Rec	162,36	313,52	217,01
Decomposição por combustão induzida por micro-ondas			
A	44,17 ± 3,21	2,55 ± 1,19	0,50 ± 0,41
B	14,21 ± 6,19	3,53 ± 0,94	0,90 ± 0,79
C	6,92 ± 0,49	3,53 ± 0,04	0,02 ± 0,01
NIST 1084a (det.)	94,74 ± 51,91	55,72 ± 16,04	38,21 ± 9,99
NIST 1084a (cert.)	95,90 ± 9,40	98,30 ± 0,80	98,30 ± 0,80
%Rec	98,79	56,68	38,87

* det: determinado experimentalmente; cert: valor certificado

Ao comparar as duas formas de calibração pode-se observar a discordância dos valores obtidos. Verificou-se o incremento nos valores de concentração final ao empregar a calibração compatibilizada. Entretanto, observa-se uma tendência de melhora nos valores de recuperação quando comparada as calibrações empregadas na decomposição por combustão. Esse comportamento possivelmente seja um indicativo de que: quanto mais eficiente for o procedimento de digestão, menos sólidos dissolvidos estarão presentes em solução, o que aproxima suas características físico-químicas a uma calibração em meio aquoso que em meio altamente compatibilizado. Ressalta-se que alguns experimentos de combustão do material de referência certificado foram ineficientes em decorrência de: i) dificuldades no preparo dos invólucros com amostras menos viscosas e ii) emprego do rotor com mais de quatro frascos acarretando em menor disponibilidade de energia para promover a ignição de forma homogênea em cada frasco, sendo recomendado o emprego de no máximo quatro frascos de quartzo pressurizado para uma combustão mais eficiente possível. Em função do teor de carbono residual e teores de cloro e enxofre provenientes da combustão incompleta verifica-se que a curva contendo 1000 mg L^{-1} de C, Cl e S tende a ser mais adequada que aquelas empregada em meio aquoso somente. Neste caso, pode-se observar um valor de recuperação de 98,8 % para V, enquanto que, empregando a calibração em meio aquoso, essa recuperação foi de 55,8 % para o mesmo analito. Entretanto, para todos os valores obtidos em curva compatibilizada observam-se maiores desvios decorrentes dos aspectos previamente comentados. De qualquer modo observou-se que, em termos de aplicabilidade, o emprego de calibração em meio aquoso mostrou-se mais exequível para as determinações de Cr e V nas amostras de óleo cru de petróleo e material de referência de óleo lubrificante.

14 – CONCLUSÕES – CAP. 2

O teor residual de C e teores finais de Cl e S foram significativamente menores aplicando o procedimento de decomposição baseado em combustão induzida por micro-ondas quando comparados com aqueles obtidos por digestão via úmida assistida por micro-ondas. Considerando-se somente os valores obtidos para amostras de petróleo cru pode-se afirmar que o procedimento de preparo de amostra por MAD foi mais preciso e exato (teste $t_{pareado}$, 95%) para posterior determinação de Cr e V por ICP-QMS-CRI e DRC-ICP-QMS que os digeridos obtidos por MIC.

Apesar dos menores brancos analíticos para MIC esse procedimento requer maior perícia do analista que o MAD, principalmente no preparo dos invólucros com amostras líquidas que apresentam baixa tensão superficial. Essa dificuldade pode ser constatada nos valores de recuperação para o material de referência certificado (NIST 1084a).

Em relação à interface de colisão e reação e a cela dinâmica de reação verifica-se a melhoria dos parâmetros de eficiência analítica (SBR, BEC e LOD) bem como a necessidade do emprego da CRI ou DRC para a minimização de interferentes advindos do meio reacional e do plasma. Ao comparar os dispositivos para determinação de Cr e V em digeridos de petróleo verificou-se a eficiência de ambos na minimização de interferentes poliatômicos e nos digeridos de óleo cru de petróleo.

Considerações Finais

Comparando os estudos desenvolvidos com ICP-QMS-CRI e DRC-ICP-QMS pode-se afirmar que:

1) Ambas interfaces reduzem os sinais do fundo conforme incrementos dos valores de SBR. Entretanto, na CRI ocorreu maior redução da sensibilidade e dos valores de BEC que na DRC. Conseqüentemente, ao empregar a DRC é possível a determinação de elementos que sofram interferências poliatômicas com valores de BEC e LOD menores que os observados ao empregar a CRI.

2) Com relação à formação de espécies duplamente carregadas observou-se a redução das razões Ba^{2+}/Ba^{+} empregando-se ambos dispositivos para a correção de interferentes. Para o DRC-ICP-QMS essa razão passou de 2,6 para 1,3 %. Para o ICP-QMS-CRI foi possível manter essa razão entre 0,76 – 1,01 %.

3) Verificou-se que a geração / minimização de espécies poliatômicas contendo oxigênio está diretamente relacionada com as vazões dos gases empregadas, seja um gás reacional ou colisional e, principalmente, em que módulo é injetado para a remoção de poliatômicos. À medida que se elevou a vazão de NH_3 injetado na DRC houve o incremento de óxidos. Em termos de razão LaO^{+}/La^{+} observou-se o incremento de 4,3 a 1096,4 %. Para a CRI observou-se a redução da razão em condições otimizadas com o emprego da CRI (de 2,64 a 1,23 %) e em condição sem o emprego da CRI (de 2,64 a 0,85 %). A configuração da tocha empregada no ICP-QMS-CRI envolve o uso de um fluxo periférico de gás Ar (*sheath gas*) que, possivelmente, esteja minimizando o contato das espécies iônicas geradas com o oxigênio atmosférico e, conseqüentemente, diminui a quantidade de O_2 incorporado ao plasma. A tocha empregada pelo DRC-ICP-QMS não possibilita o emprego de um fluxo periférico de Ar, o que torna o plasma mais exposto aos gases que o circundam.

4) Nos estudos para a geração de espécies poliatômicas contendo Cl, C ou S observou-se que, o DRC-ICP-QMS suporta soluções com até 1000 mg L^{-1} de sólidos, enquanto que o ICP-QMS-CRI é capaz de operar com até 5000 mg L^{-1} de sólidos sem que haja o comprometimento na região da interface, entretanto o que se ganha em robustez, perde-se em sensibilidade.

5) O isótopo ^{51}V foi o mais adequado para a determinação de vanádio. Em relação ao cromo verificou-se que, em condições otimizadas do DRC-ICP-QMS, o isótopo ^{52}Cr foi o que apresentou melhores valores de SBR, BEC e LOD. Entretanto,

ao quantificar Cr no material de referência certificado (NIST 1084a) observou-se melhor concordância quando se empregou o isótopo ^{53}Cr para as determinações. Para o ICP-QMS-CRI os isótopos que apresentaram melhores valores de SBR, BEC e LOD foram: ^{51}V e ^{53}Cr , seguido dos isótopos ^{52}Cr e ^{50}Cr . Em relação à DRC-ICP-QMS não foi possível otimizar o sistema empregando-se o isótopo ^{50}Cr .

Em relação aos procedimentos de preparo de amostra de petróleo cru avaliados observou-se a menor redução de carbono residual e enxofre para o procedimento de combustão. Ao avaliar os procedimentos de preparo de amostras usando o material de referência certificado observou-se menor eficiência do procedimento baseado em combustão em termos de repetibilidade e reprodutibilidade. Entretanto, comparando os teores determinados de Cr e V em digeridos obtidos usando procedimentos diferentes, os teores determinados foram similares. As determinações foram conduzidas empregando DRC-ICP-QMS e ICP-QMS-CRI.

Ao empregar a CRI ou a DRC para as determinações de Cr e V nas amostras investigadas não foi necessário o emprego de soluções analíticas de calibração com compatibilização de matriz. A partir dessa observação verificou-se que, soluções analíticas de calibração em meio aquoso foram mais apropriadas para a determinação de Cr e V.

Referências

- AMAIS, R. S., GARCIA, E. E. MONTEIRO, M. R., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREGA, J. A. Nóbrega. Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchem. J.*, **96**, 146, 2010.
- AMMANN, A.A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *J. Mass Spectrom.*, **42** 419, 2007.
- AMORIM, F. A. C., WELZ, B., COSTA, A. C. S., LEPRI, F. G., VALE, M. G. R., FERREIRA, S. L. C. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques - Review. *Talanta*, **72**, 349, 2007.
- ANICICH, V. G. A survey of bimolecular ion-molecule reactions for use in modeling the chemistry of planetary atmospheres, cometary comae, and interstellar clouds. *Astrophys. J. Suppl. S.*, **84**, 215, 1993.
- BARBOSA, J. T. P., SANTOS, C. M. M., BISPO, L. S., LYRA, F. H., DAVID, J. M., KORN, M. G. A., FLORES, E. M. M. Bromine, chlorine, and iodine determination in soybean and its products by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion. *Food Anal. Methods*, (Aceito em 2012)
- BARIN, J. S., FLORES, E. M. M., KNAPP, G., in: ARRUDA, M. A. Z. (Ed.), *Trends in Sample Preparation*, Nova Science, New York, 2006.
- BARINAGA, C. J., KOPPENAAL. Ion-trap mass spectrometry with an inductively coupled plasma source, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **8**, 71, 1994.
- BÉLANGER, P., DUMAS, P. Fast determination of urine arsenic species by ion exchange chromatography and HPLC-ICP-MS using collision-reactive interface. *At. Spectrosc.*, **36** (6), 175, 2010.
- BOHME, D. K. Experimental studies of positive ion chemistry with flow-tube mass spectrometry: birth, evolution, and achievements in the 20th century. *Int. J. Mass Spectrom.*, **200**, 97, 2000.
- CHRASTNÝ, V., KOMÁREK, M., MIHALJEVIČ, M., STÍCHOVÁ, J. Vanadium determination in chloride matrices using ICP-MS: finding the optimum collision/reaction cell parameters for suppressing polyatomic interferences, *Anal. Bioanal. Chem.*, 962, 2006.
- COLOMBO, V., GHEDINI, E., SANIBONDI, P. Thermodynamic and transport properties in non-equilibrium argon, oxygen and nitrogen thermal plasmas. *Prog. Nucl. Energy*, **50**, 921, 2008.
- D'ILLIO, S., VIOLANTE, N., MAJORANI, C., PETRUCCI, F. Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of total As, Cr, Se and V in complex matrices: Still a challenge? A review. *Anal. Chim. Acta*, **698**, 6, 2011.
- DOUGLAS, D. J. Some current perspectives on ICP-MS, *Can. J. Spectrosc.*, **34**, 38, 1989.
- DU, B., WEI, Q., WANG, S., YU, W. Application of microemulsions in determination of chromium naphthenate in gasoline by flame atomic absorption spectroscopy. *Talanta*, **44**, 1803, 1997.
- DU, Z., HOUK, R.S. Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 383, 2000.
- EIDEN, G. C., BARINAGA, C. J., KOPPENAAL, D. W. Selective removal of plasma matrix ions in plasma source mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 317, 1996.
- EIDEN, G. C., BARINAGA, C. J., KOPPENAAL, D. W. Beneficial ion/molecule reactions in elemental mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **11**, 37, 1997.
- EIDEN, G. C., BARINAGA, C. J., KOPPENAAL, D. W. Analytical performance of the plasma source RF quadrupole ion trap in elemental and isotopic MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1129, 1999.

- ENGSTRÖM, E., STENBERG, A., BAXTER, D. C., MALINOVSKY, D., MÄKINEN, I., PÖNNI, S., RODUSHKIN, I. Effects of sample preparation and calibration strategy on accuracy and precision in the multi-elemental analysis of soil by sector-field ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 858, 2004.
- FALCIANI, R., NOVARO, E., MARCHESINI, M., GUCCIARDI, M. Multi-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 561, 2000.
- FERGUSON, J. W., DUDLEY, T. J., SEARS, K. C., MCINTYRE, S. M., GORDON, M. S., HOUK, R. S. Polyatomic ions in inductively coupled plasma-mass spectrometry. Part II: Origins of N_2H^+ and H_xCO^+ ions using experimental measurements combined with calculated energies and structures. *Spectrochim. Acta Part B*, **64**, 690, 2009.
- 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. *Spectrochim. Acta Part B*, **66** (5) 389, 2011.
- FIELD, M. P., SHERRELL, R. M. Direct determination of ultra-trace levels of metal in fresh water using desolvating micro-nebulization and HR-ICP-MS: application to Lake Superior waters. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 254, 2003.
- FINLEY-JONES, H. J., HOLCOMBE, J. A. Evaluation of internal standard predictions across instrumental platforms in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**, 837, 2009.
- FINLEY-JONES, H. J., MOLLOY, J. L., HOLCOMBE, J. A. Choosing internal standards based on a multivariate analysis approach with ICP(TOF)MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **23**, 1214, 2008.
- FLORES, E. M. M., KRUG, F. J., BARIN, J. S., ARRUDA, M. A. Z. Decomposição de materiais orgânicos por via úmida. Em: KRUG, F. J. (Ed) *Métodos de Preparo de Amostras, Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, Piracicaba, 1ª Ed. Copiadora Luiz de Queiroz, 2008, 252 – 275.
- FLORES, E. M. M., BARIN, J. S., PANIZ, J. N. G., MEDEIROS, J. A., KNAPP, G. Microwave-assisted combustion: a technique for sample preparation in trace element determination. *Anal. Chem.*, **76**, 3525, 2004.
- GINÉ-ROSIAS, M. F. *Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente*. Piracicaba, Série Didática, v.3, 1998, 148p.
- GIOMOUSIS, G., STEVENSON, D. P. Reactions of gaseous molecule ions with gaseous molecules V. Theory, *J. Chem. Phys.*, **29**, 294, 1958.
- GOMES NETO, J. A., NÓBREGA, J. A. *Espectrometria de massa acoplada ao plasma induzido (ICP-MS): fundamentos, plasma induzido e visão geral da instrumentação* (mídia eletrônica), São Carlos – Araraquara, 2010.
- GORNI, A. A. Novas tendências para o processo de estampagem a quente. *Corte & Conformação de Metais*, Junho, 62, 2010.
- HOUK, R. S., FASSEL, V. A., FLESCHE, G. D., SVEC, H. J., GRAY, A. L., TAYLOR, C. E. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements, *Anal. Chem.*, **52**, 2283, 1980.
- HOUK, R. S., PRAPHAIRAKSIT, N. Dissociation of polyatomic ions in the inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta Part B*, **56**, 1069, 2001.
- HOUK, R. S., THOMPSON, J. J. "Inductively coupled mass spectrometry", em: *Mass Spectrom. Rev.* **7**. GROSS, H.L., Wiley, New York, 9425, 1988.
- ION CHEMISTRY LABORATORY (ICL). Centre for Research in Mass Spectrometry. Disponível em: <<<http://www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/index.html>>> Acesso: FEV/2012.

- JARVIS, K. E., GRAY, A. L., HOUK, R. S. *Handbook of Inductively Coupled Mass Spectrometry*, Blackie, Glasgow, 1992, 380p.
- KOPPENAAL, D. W., BARINAGA, D. W., SMITH, M. R. Performance of an inductively coupled plasma source ion trap mass spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 1053, 1994.
- 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, 2004.
- KORN, M. G. A., SANTOS, D. S. S., WELZ, B., VALE, M. G. R., TEIXEIRA, A. P., LIMA, D. C., FERREIRA, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. *Talanta*, **73**, 1, 2007.
- KRUG, F. J., SANTOS Jr, D. “Erros sistemáticos no preparo de amostras. Em: KRUG, F. J. (ed) *Métodos de Preparo de Amostras, Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, Piracicaba. Copiadora Luiz de Queiroz, 2008 13 – 58.
- KRUSHEVSKA, A., WAHEED, S., NÓBREGA, J. A., AMARISIWARDENA, D., BARNES, R. M. Reducing polyatomic interference in the ICP-MS determination of chromium and vanadium in biofluids and tissues. *Appl. Spectrosc.*, **52** (2) 205, 1998.
- LEHN, S. A., WARNER, K. A., HUANG, M., HIEFTJE, G. M. Effect of an inductively coupled plasma mass spectrometry sampler interface on electron temperature, electron number density, gas-kinetic temperature and analyte emission intensity upstream in the plasma. *Spectrochim. Acta Part B*, **57**, 1739 – 1751, 2002.
- LIAS, S. G., BARTMESS, J. E., LIEBMAN, J. F., HOLMES, J. L. LEVIN, R. D., MALLARD, W. G. Gas-phase ion and neutral thermochemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17** (1) (Suppl. 1), 1, 1988.
- LIENEMANN, C. P., DREYFUS, S., PECHEYRAN, C., DONARD, O. F. X. Trace metal analysis in petroleum products: sample introduction evaluation in ICP OES and comparison with an ICP-MS approach. *Oil & Gas Sci. Technol.*, **62** (1), 69, 2007.
- MAGALHÃES, C. E. C., FLORES, E. M. M., KRUG, F. J., BARIN, J. S., MESKO, M. F. Decomposição de materiais orgânicos por combustão. Em: KRUG, F. J. (Ed) *Métodos de Preparo de Amostras, Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, Piracicaba. Copiadora Luiz de Queiroz, 2008 184 – 207.
- MARCUS, R. K. Collisional dissociation in plasma source mass spectrometry: A potential alternative to chemical reactions for isobar removal. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 591, 2004.
- MARTINO, F. A. R., SÁNCHEZ, M. L. F., SANZ-MEDEL, A. Total determination of essential and toxic elements in Milk whey by Double focusing ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 163, 2000.
- MASSON, P., DALIX, T., BUSSIÈRE, S. Determination of major and trace elements in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **41**, 231, 2010.
- MAY, T. W., WIEDMEYER, R. H. A Table of polyatomic interferences in ICP-MS. *At. Spectrosc.*, **19** (5), 1998.
- MCCURDY, E., WOODS, G. The application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using He as a non-reactive cell gas. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 607, 2004.

- MELLO, P. A., PEREIRA, J. S. F., MORAES, D. P., DRESSLER, V. L., FLORES, E. M. M., KNAPP, G. Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion. *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**, 911, 2009.
- MESKO, M. F., MORAES, D. P. BARIN, J. S., DRESSLER, V. L., KNAPP, G., FLORES, E. M. M. Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique. *Microchem. J.*, **82**, 183, 2006.
- MONTASER, A. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. 1st ed. Wiley-VCH, New York, 1998. 964p.
- NÓBREGA, J. A., SANTOS, M. C., SOUSA, R. A., CADORE, S., BARNES, R. M., TATRO, M. Sample preparation in alkaline media: Review. *Spectrochim. Acta Part B*, **61**, 465, 2006.
- NOGUEIRA, A. R. A., MORAES, D. P., FLORES, E. M. M., KRUG, F. J., KNAPP, G., NÓBREGA, J. A., BARIN, J. S., MESKO, M. F. Decomposições assistidas por radiação micro-ondas. Em: KRUG, F. J. (ed) *Métodos de Preparo de Amostras, Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, Piracicaba. Copiadora Luiz de Queiroz, 2008 276 – 325.
- NONOSE, N. S., MATSUDA, N., FUDAGAWA, N., KUBOTA, M. Some characteristics of polyatomic ion spectra in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, **49** (10), 955, 1994.
- OGAWA, Y., YAMASAKI S., TSUCHIYA N. Application of a dynamic reaction cell (DRC) ICP-MS in chromium and iron determinations in rock, soil and terrestrial water samples. *Anal. Sci.* **26**, 867, 2010.
- PEREIRA, C. D., GARCIA, E. E., SILVA, F. V., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREGA, J. A.. Behaviour of arsenic and selenium in an ICP-QMS with collision and reaction interface. *J. Anal. At. Spectrom.*, **25**, 1763, 2010.
- PEREIRA, J. S. F. *Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão induzida por micro-ondas* (Dissertação). Santa Maria – RS, 2007. 147p.
- PEREIRA, J. S. F., MORAES, D. P., ANTES, F. G., DIEHL, L. O., SANTOS, M. F. P., GUIMARÃES, R. C. L., FONSECA, T. C. O., DRESSLER, V. L., FLORES, E. M. M. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS digestion by microwave-induced combustion. *Microchem. J.*, **96**, 4, 2010.
- POHL, P., VORAPALAWUT, N., BOUYSSIERE, B., CARRIER, H., LOBINSKI, R. Direct multi-element analysis of crude oils and gas condensates by double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS). *J. Anal. At. Spectrom.*, **25**, 704, 2010.
- POZEBON, D., DRESSLER, V. L., CURTIUS, A. J. Determination of trace elements in biological materials by ETV-ICP-MS after dissolution or slurry formation with tetramethylammonium hydroxide. *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 1101, 1998.
- PRAPHAIRAKSIT, N., HOUK, R. S. Attenuation of matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry with a supplemental electron source inside the skimmer. *Anal. Chem.*, **72**, 2351, 2000.
- REICHERT, H. Enthalpy charts: for dissociating gas mixtures in the temperature range 600 deg to 4,000 deg K. *In: Aeronautical research council reports and memoranda: Ministry of Supply. London, United Kingdom, Crown Copyright Reserved, 1957.*

- RODUSHKIN, I., RUTH, T., KLOCKARE, D. Non-spectral interferences caused by a saline water matrix in quadrupole and high resolution coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 159, 1998.
- ROWAN, J. T., HOUK, R. S. Attenuation of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by gas-phase collisions, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 976, 1989.
- 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** (1), 241, 2011.
- SCHIFF, H. I., BOHME, D. K. An ion-molecule scheme for the synthesis of hydrocarbon-chain and organonitrogen molecules in dense interstellar clouds. *Astrophys J.*, **232**, 740, 1979.
- SMITH, D. The ion chemistry of interstellar clouds. *Chem. Rev.*, **92**, 1473, 1992.
- SOUZA, R. M., MELIANDE, A. L. S., SILVEIRA, C. L. P., AUCÉLIO, R. Q. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions. *Microchem. J.* **82**, 137, 2006.
- SPECTRO. A New Era in ICP Mass Spectrometry. Disponível em: <http://www.spectro.com/pages/e/p060124_New_Era_in_ICP_Mass_Spectrometry.htm> .Acesso em: MAR/2013
- STIGTER, J. B., de HAAN, H. P. M., GUICHERIT, R., DEKKERS, C. P. A., DAANE, M. L. Determination of cadmium, zinc, copper, chromium and arsenic in crude oil cargoes. *Environ. Pollut.*, **107**, 451, 2000.
- SU, T., CHESNAVICH, W. J. Parameterization of the ion-polar molecule collision rate constant by trajectory calculations. *J. Chem. Phys.*, **76**, 5183, 1982.
- SU, T., SU, E. C. F., BOWES, M. T. Ion-polar molecule collisions. Conservation of angular momentum in the average dipole orientation theory. The AADO theory, *J. Chem. Phys.*, **69**, 2243, 1978.
- TANNER, S. D., BARANOV, V. I., BANDURA, D. R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochim. Acta Part B*, **57**, 2002, 1361 – 1452.
- THOMAS, R. *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*. 2nd ed, CRC Press, Boca Raton, 347p., 2008.
- THOMPSON, J. J., HOUK, R. S. A study of internal standardization in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, **41**, 801, 1987.
- TITTES, W., JAKUBOWSKI, N., STÜWER, D., TÖLG, D. Reduction of some selected spectral interference in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1015, 1994.
- TURNER, P., MERRIN, T., SPEAKMAN, J., HAINES, C. Interface studies in the ICP-mass spectrometer, em: HOLLAND, G., TANNER, S. D. (Eds.), *Plasma Source Mass Spectrometry: Developments and Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, 28 – 34.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). Disponível em: <<<http://minerals.cr.usgs.gov/icpms/intro.html>>> Acesso: Jan/2012.
- VANHAECKE, F., VANHOE, H., DAMS, R. The use of internal standards in ICP-MS. *Talanta*, **39**, 737, 1992.
- VASSILEVA, E., HOENIG, M. Determination of the total and extractable mass fractions of cadmium and lead in mineral feed by using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **701** (1), 37, 2011.

- WEBELEMENTS™, The periodic table on the WWW. [Mark Winter](http://www.webelements.com/) - [The University of Sheffield](http://www.webelements.com/) and [WebElements Ltd](http://www.webelements.com/), UK. Available at << <http://www.webelements.com/>>> . Acesso: ABR/2012
- WONG, P. S. H., COOCKS, R. G. Ion Trap Mass Spectrometry, Bioanalytical Systems Inc., 16, (1997). Disponível em: << <http://www.currentseparations.com/issues/16-3/cs16-3c.pdf> >>. Acesso: Maio, 2012.
- XING, L., BEAUCHEMIN, D. Chromium speciation at trace level in potable water using hyphenated ion exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry with collision/reaction interface. *J. Anal. At. Spectrom.*, **25** (7), 1046, 2010.
- YOST, R. A., ENKE, C. G. Selected ion fragmentation with a tandem quadrupole mass spectrometer. *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 2274, 1978.
- YOST, R. A., ENKE, C. G., MCGILVERY, D. C., SMITH, D., MORRISON, J. D. High efficiency collision-induced dissociation in an rf-only quadrupole, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **30**, 127, 1979.
- ZAHARAN, N. F., HELAL, A. I., AMR, M. R., ABDEL-HAFIEZ, A., MOHSEN, H. T. Formation of polyatomic ions from the skimmer cone in the inductively coupled plasma mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, **226**, 271, 2003.