

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

**POTENCIALIDADES DAS TÉCNICAS COM FONTE DE PLASMA E
DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE
GRAFITE DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA PARA
ANÁLISE DE FERTILIZANTES**

Raquel Cardoso Machado*

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

Orientador(a): Prof^a Dra. Ana Rita de Araújo Nogueira

Dr. Martín Resano

*** bolsista: FAPESP (Processo 2013/26672-5 e 2016/07749-5)**

São Carlos - SP

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Raquel Cardoso Machado, realizada em 26/04/2018:

Prof. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira
EMBRAPA

Prof. Dr. Martín Resano Ezcaray
UNIZAR

Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega
UFSCar

Prof. Dr. Francisco José Krug
USP

Prof. Dra. Daniela Schiavo
Agilent Technologies

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Martín Resano Ezcaray e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

“Tudo tem seu tempo. Há um momento oportuno para cada coisa debaixo do céu.”

Eclesiastes 3:1

“Porque Tú, Senhor, te manifestas al que te busca; porque Tú, Senhor, eres la fuerza del que te encuentra.”

*“Mas é preciso ter manha
É preciso ter graça
É preciso ter sonho sempre
Quem traz na pele essa marca
Possui a estranha mania
De ter fé na vida.”*

Milton Nascimento

“Há coisas bonitas esperando pela gente, lá na frente, se a gente acredita, E eu acredito, vivo de acreditar.”

M. Macedo

Aos meus pais, Salete e Sizernando, que viveram a plenitude de suas vidas em prol da educação dos seus 3 filhos. Exemplos de simplicidade e perseverança frente às batalhas diárias.

Aos meus irmãos, Rafaela e Bruno, fontes de companheirismo, cumplicidade e amor.

Ao Renato, meu cúmplice fiel, que fez dos seus sonhos os meus sonhos e que percorreu comigo todos os caminhos que me fizeram chegar até aqui.

Eu dedico !

AGRADECIMENTOS

É maravilhoso poder agradecer.

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por carregar comigo esse sorriso amigo e essa energia que me faz ter forças para ir em busca da concretização dos meus sonhos, objetivos e metas. Agradeço por me fazer forte, determinada e inteira em todos os momentos. “Porque Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas.”

Aos meus amados pais, Salete e Sizernando, que dedicaram boa parte de suas vidas em investir e acompanhar a educação dos seus filhos. Agradeço por serem tão cientes da importância da educação nas nossas vidas. Aos meus irmãos, Rafaela e Bruno, animadores desse projeto desde sempre e companheiros de uma vida.

Ao meu querido Renato, pelo amor dedicado a mim durante quase 8 anos de cumplicidade e companheirismo. Por me acompanhar no estágio de pesquisa no exterior, por 11 meses, os melhores meses de nossas vidas. Pela presença em minha vida, trazendo alegria, risadas e leveza.

Agradeço à Dr^a Ana Rita pela orientação, generosidade e conhecimento. Por trazer leveza para os momentos eufóricos dessa vida acadêmica, pelo respeito e pela confiança em permitir que eu sempre fosse adiante em cada projeto e ideia. Ana, você é um ser humano incrível !!!

Ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega pelas oportunidades e parceria. Pelo conhecimento sempre compartilhado, pelas discussões, troca de ideias e de experiência. Por ser solícito em todos os momentos em que recorri a você, e exemplo de pessoa e profissional que busca fazer tudo com transparência e ética. Obrigada por tudo !!!!

Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho por todas as discussões e conhecimento compartilhado. Por ser solícito e também um exemplo de profissional. Com você aprendi muito sobre a importância na organização das ideias em qualquer momento da fase acadêmica e profissional.

Ao Grupo de Análise Instrumental Aplicada, do qual tive o PRAZER de fazer parte por 6 anos. Aos integrantes atuais, aos ex- GAIIAS com os quais tive o prazer de conviver ou simplesmente conhecer nos congressos e encontros do GAIIA. Obrigada pelas discussões em todos os níveis necessários para o crescimento pessoal e profissional. À Dra Lucimar Lopez Fialho, por estar sempre disposta a ajudar

e a compartilhar conhecimento. Você é mais que uma técnica de laboratório, é parte do GAIA e uma amiga muito especial.

À Dra. Clarice (ex-GAIA, atual UFPR), Dr. Alex (ex-GAIA, atual UNESP), Dra. Dani (Agilent), Dr. Juan (Agilent), Michele (ex-GAIA), Dr. George (Wake Forest University) e MSc. Ana Beatriz (GAIA) pelas parcerias necessárias para a realização dos trabalhos aqui mencionados.

Ao fiscal federal agropecuário Luiz Sávio Medeiros Teixeira (LANAGRO, GO) que além de conceder algumas amostras, também proporcionou muitas discussões sobre as análises de fertilizantes e seus desafios. Aos funcionários da Embrapa Pecuária Sudeste por todo suporte técnico, acolhida e amizade. Ao Prof, Dr. Hudson W, Pereira de Carvalho (CENA-USP) pela infra-estrutura que permitiu a realização de algumas análises para determinação de Si em fertilizantes.

Agradecimentos à *American Chemical Society* (ACS) pela permissão/licença para utilização do material referenciado “*R.C. Machado, C.D.B. Amaral, J.A. Nóbrega, Ana Rita Araujo Nogueira. Multielemental determination of As, Bi, Ge, Sb, and Sn in agricultural samples using hydride generation coupled to microwave-induced plasma optical emission spectrometry. J. Agric. Food Chem., 65 (2017), pp. 4839-4842, 10.1021/acs.jafc.7b01448. Copyright (2017) American Chemical Society.*” Agradecimentos à *Royal Society of Chemistry* (RSC) pela permissão/licença para utilização do material referenciado “*R.C. Machado, A.B.S. Silva, G.L. Donati, A.R.A. Nogueira. Multi-energy calibration as a strategy for elemental analysis of fertilizers by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. J. Anal. At. Spectrom., 33 (2018), pp. 1168-1172, 10.1039/C8JA00077H. Copyright (2018) Royal Society of Chemistry.*” Agradecimentos à Elsevier pela permissão/licença para utilização do material referenciado “*R.C. Machado, C.D.B. Amaral, D. Schiavo, J.A. Nóbrega, A.R.A. Nogueira. Complex samples and spectral interferences in ICP-MS: Evaluation of tandem mass spectrometry for interference-free determination of cadmium, tin and platinum group elements. Microchemical Journal, 130 (2017), pp. 271–275, 10.1016/j.microc.2016.09.011. Copyright (2017) Elsevier.*”

Al grupo MARTE del departamento de Química de la Universidad de Zaragoza por la acogida durante los 11 meses em que estuve realizando una estancia de investigación. Al Prof, Dr, Martín Resano por la simplicidad y el conocimiento compartido. Por las discusiones siempre oportunas y por las muchas historias divertidas que dejaban el ambiente siempre relajado. A Maite por las valiosas

enseñanzas y contribuciones a los trabajos realizados. A Esperanza, Sharay, Raul, Priscila y Diego, gracias por todas las enseñanzas y por compartir atención y alegría en los meses en que estuve allí. A Rosa, Pilar y Gemma por lo buen trabajo que hicieron durante los trámites para concretar el convenio de cotutela.

Ao Departamento de Química, ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) e à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pela oportunidade de concluir meus estudos de mestrado e doutorado, com infra-estrutura e qualidade e pela agilidade nos trâmites legais para concretizar o convênio de cotutela entre a UFSCar e a Universidade de Zaragoza.

À Ariane, Cristina e Luciani por todo o suporte técnico administrativo, vocês fazem todo esse processo acontecer. Obrigada.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processos N° 2013/26672-5 e 2016/07749-5) pela concessão da bolsa no país e pela bolsa de estágio de pesquisa no exterior, BEPE.

“Acredito que a educação seja um agente de transformação social, capaz de transformar um país, uma sociedade ... a vida das pessoas”.

Muito obrigada!

LISTA DE ABREVIações

BEC	Concentração equivalente ao sinal de fundo (Background equivalent concentration)
CCD	Dispositivo de carga acoplada (Charge-coupled device)
CRM	Material de referência certificado (Certified reference material)
EC	Calibração externa (External calibration)
ED-XRF	Fluorescência de raios-X com energia dispersiva (Energy dispersive X-ray fluorescence)
EGCM	Módulo de controle de gás externo (External gas control module)
EIE	Elementos facilmente ionizáveis (Easily ionizable elements)
ETV-ICP-MS	Vaporização eletrotérmica acoplada à espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (Electrothermal vaporization coupled inductively coupled plasma mass spectrometry)
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (Flame atomic absorption spectrometry)
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (Food and Agriculture Organization of the United Nations)
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (Graphite furnace atomic absorption spectrometry)
HG	Geração de hidretos (Hydride generation)
HG-ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com geração de hidretos (Hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
HG-MIP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas com geração de hidretos (Hydride generation microwave induced plasma optical emission spectrometry)
HPLC-ICP-MS	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (High performance liquid chromatography coupled inductively coupled plasma mass spectrometry)
HR-CS GFAAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte contínua e alta resolução (High resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry)

HR-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente e alta resolução (High resolution inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (Inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP-MS/MS	Espectrometria de massa e configuração tandem com plasma acoplado indutivamente (Inductively coupled plasma tandem mass spectrometry)
IS	Padronização interna (Internal Standardization)
KED	Discriminação por energia cinética (Kinetic energy discrimination)
LIBS	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (Laser-induced break down spectrometry)
LOD	Limite de detecção (Limit of detection)
LSBC	Correção de fundo por mínimos quadrados (Least squares background correction)
μED-XRF	Fluorescência de raios-X com micro-energia dispersiva (Micro-energy dispersive X-ray fluorescence)
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEC	Calibração por múltiplas energias (Multi-energy calibration)
MIP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (Microwave induced plasma optical emission spectrometry)
MSIS	Sistema de introdução de amostras multimodos (Multimode system introduction sample)
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology)
ORS	Sistema octopolar de reação (Octopole reaction system)
PGE	Elementos do grupo da platina (Platinum group elements)
REE	Elementos terras-raras (Rare-earth elements)
RSD	Desvio-padrão relativo (Relative standard deviation)
SA	Adição de analito (Standard addition)
SDA	Análise por adição de padrão (Standard dilution analysis)

US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency)
XRF	Fluorescência de raios-X (X-ray fluorescence)

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Limites máximos permitidos para As, Cd, Cr, Hg e Pb em fertilizantes minerais que contenham fósforo e micronutrientes em uma mistura com os demais nutrientes.	4
TABELA 2. Limites máximos permitidos para os elementos tóxicos em fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, para os com até 5 % de P ₂ O ₅ e para os demais não especificados na Tabela 1..	4
TABELA 3. Uso do MIP OES com plasma de N ₂ na proposição de métodos analíticos para determinação de diferentes elementos em diferentes matrizes.	12
TABELA 3. Uso do MIP OES com plasma de N ₂ na proposição de métodos analíticos para determinação de diferentes elementos em diferentes matrizes (continuação).....	13
TABELA 3. Uso do MIP OES com plasma de N ₂ na proposição de métodos analíticos para determinação de diferentes elementos em diferentes matrizes (continuação).....	14
TABELA 4. Métodos analíticos que empregam ICP-MS/MS nos modos MS/MS <i>on mass</i> e MS/MS <i>mass-shift</i> para a determinação de diferentes analitos em diferentes amostras.....	19
TABELA 4. Métodos analíticos que empregam ICP-MS/MS nos modos MS/MS <i>on mass</i> e MS/MS <i>mass-shift</i> para a determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).	20
TABELA 4. Métodos analíticos que empregam ICP-MS/MS nos modos MS/MS <i>on mass</i> e MS/MS <i>mass-shift</i> para a determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).	21
TABELA 4. Métodos analíticos que empregam ICP-MS/MS nos modos MS/MS <i>on mass</i> e MS/MS <i>mass-shift</i> para a determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).	22
TABELA 4. Métodos analíticos que empregam ICP-MS/MS nos modos MS/MS <i>on mass</i> e MS/MS <i>mass-shift</i> para a determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).	23
TABELA 5. Trabalhos reportados na literatura relacionados à determinação simultânea elementar por HR-CS GFAAS.	26

TABELA 5. Trabalhos reportados na literatura relacionados à determinação simultânea elementar por HR-CS GFAAS (continuação).....	27
TABELA 1.1.1 Parâmetros operacionais para a determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn por HG-MIP OES.....	33
TABELA 1.1.2 Valores obtidos para BEC e LOD para determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn por HG-MIP OES usando plasma de N ₂ e MSIS para geração de hidretos.	35
TABELA 1.1.3 Recuperações obtidas para os experimentos de adição e recuperação de analito em duas amostras de fertilizantes (média ± desvio-padrão, n = 3) para determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn por HG-MIP OES usando MSIS para geração de hidretos.....	38
TABELA 1.1.4 Determinação de As, Bi, Ge e Sb em fertilizantes minerais (média ± desvio-padrão, n = 3) por HG-MIP OES usando MSIS para geração de hidretos.	38
Tabela 1.2.1 Condições operacionais para a determinação de Si em fertilizantes por MIP OES.	44
TABELA 1.2.2 Determinação de Si em fertilizantes (média ± desvio-padrão; n =3) por MIP OES sem e com adição de ar no plasma de N ₂ , por ICP OES e por ED-XRF (sendo os dois últimos, métodos de referência).....	48
TABELA 1.3.1 Condições operacionais para a determinação de As, Ba, Cd, Cr e Pb em fertilizantes minerais por MIP OES.....	54
TABELA 1.3.2 Determinação de As, Ba, Cd Cr e Pb em CRM NIST 695 (média ± desvio-padrão; n =3) por MIP OES usando EC, SA e MEC como métodos de calibração.	58
TABELA 1.3.3 Determinação de As, Ba, Cd Cr e Pb em amostras de fertilizantes minerais (média ± desvio-padrão; n =3) por MIP OES usando MEC como estratégia de calibração.	59
TABELA 2.1 Isótopos mais abundantes para Cd, Sn, Pd, Pt e Rh e as principais espécies interferentes nas determinações por ICP-MS.	64
TABELA 2.2 Condições operacionais para determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh por ICP-MS/MS.	67
TABELA 2.3 Resultados obtidos para experimentos de adição e recuperação de analito em amostras de fertilizantes (Orgm e Org) (média ± desvio-padrão,	

n = 3) para determinação de Cd, Pd e Rh por ICP-MS/MS nos modos <i>single</i> e MS/MS <i>on mass</i> e <i>mass-shift</i> , com oxigênio no ORS.....	70
TABELA 2.3 Resultados obtidos para experimentos de adição e recuperação de analito em amostras de fertilizantes (Orgm e Org) (média ± desvio-padrão, n = 3) para determinação de Sn e Pt por ICP-MS/MS nos modos <i>single</i> e MS/MS <i>on mass</i> e <i>mass-shift</i> , com oxigênio no ORS (continuação).	71
TABELA 2.5 Determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh (média ± desvio-padrão, n = 3) em fertilizantes por ICP-MS/MS.	73
TABELA 3.1 Condições operacionais para determinação de Co, Cr, Fe e Ni por ICP-MS em fertilizantes.....	81
TABELA 3.2 Programa de aquecimento usado para determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni no CRM NIST 695 e amostras de fertilizantes por HR-CS GFAAS.	83
TABELA 3.3 Parâmetros analíticos para o monitoramento simultâneo de linhas espectrais por HR CS GFAAS.....	86
TABELA 3.4 Concentrações determinadas (média ± desvio-padrão, n = 6) e certificadas obtidas para análise direta do CRM NIST 695 após o procedimento de microfusão.	90
TABELA 3.5 Determinação simultânea (média ± desvio-padrão, n = 3) de Co, Cr, Fe e Ni em amostras de fertilizantes por HR-CS GFAAS e por ICP-MS.	91

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1. Cadeia produtiva dos fertilizantes produzidos no Brasil.⁶3
- FIGURA 1.1.1 Sistema de Introdução de amostras multimodos (MSIS) para introdução, mistura, reação da amostra/soluções visando a geração de hidretos para determinação por MIP OES. **Erro! Indicador não definido.**
- FIGURA 1.2.1 Efeito da concentração de Na (0, 1, 10, 100, 500 e 1000 mg L⁻¹) sobre a determinação de Si (1,5 mg L⁻¹) por MIP OES com e sem injeção de ar.47
- FIGURA 1.3.1 Curvas de calibração obtidas pelo emprego da estratégia MEC para determinação de As, Ba, Cr e Pb por MIP OES no CRM NIST 695.. **Erro! Indicador não definido.**
- FIGURA 2.1 Representação esquemática para a determinação por ICP-MS de Pt e Rh usando o modo MS/MS *mass shift* e para a determinação de Cd, Pd e Sn usando o modo MS/MS *on mass*.....65
- FIGURA 3.1 Espectro de absorvância integrada resolvido no tempo e no comprimento de onda para determinação simultânea de 65 ng Co, 244 ng Cr, 39 µg Fe e 135 ng Ni em solução aquosa, na vizinhança do comprimento de onda 298,560 nm.85
- FIGURA 3.2 Curvas de temperatura de pirólise e de atomização obtidas a partir de soluções padrão de 100 ng de Co (298,716 nm), Cr (298,600 nm) e Ni (298,413 nm), 5 µg Fe (298,477 nm) e 1 µg of Rh (298,620 nm) em HCl 10 % (v v⁻¹). a) temperatura de atomização foi fixada em 2600°C para otimização da temperatura de pirólise; b) temperatura de pirólise foi fixada em 1400°C para otimização da temperatura de atomização.....87
- FIGURA 3.3 Espectros de absorvância integrada resolvida no comprimento de onda para determinação simultânea de a) 63 ng Co, 235 ng Cr, 38 µg Fe e 130 ng Ni no CRM NIST 695, 0,962 mg e b) 65 ng Co, 244 ng Cr, 39 µg Fe e 135 ng Ni em solução aquosa na vizinhança do comprimento de onda 298,560 nm.88
- FIGURA 3.4 Espectro de absorvância integrada resolvido no tempo e no comprimento de onda para Co, Cr, Fe e Ni usando soluções aquosas (contend 40 µg Fe, 135 ng Ni, 244 ng Cr, 1 µg Rh e 65 ng Co) e 1 mg do CRM NIST 695

(contendo 63 ng Co, 235 ng Cr, 130 ng Ni e 38 μg Fe) na vizinhança do comprimento de onda 298.560 nm.....89

RESUMO

POTENCIALIDADES DAS TÉCNICAS COM FONTE DE PLASMA E DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FONTE CONTÍNUA E ALTA RESOLUÇÃO EM FORNO DE GRAFITE PARA ANÁLISE DE FERTILIZANTES

A cada ano, o Brasil bate recordes na produtividade agrícola, o que aumenta consideravelmente o uso de fertilizantes nas lavouras para fornecer os nutrientes essenciais. Entretanto, fertilizantes também podem ser fontes de elementos tóxicos provenientes da matéria-prima e dos processos de fabricação, os quais podem ser absorvidos pelas culturas. Nesta tese de doutorado, diferentes estratégias foram adotadas no desenvolvimento de métodos analíticos empregando técnicas com fonte de plasma como espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) e espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente e configuração tandem (ICP-MS/MS) e análise direta de sólidos usando a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte contínua e alta resolução (HR CS GFAAS) para análise de fertilizantes, buscando superar interferências espectrais e não espectrais. O acoplamento da geração de hidretos ao MIP OES (HG-MIP OES) favoreceu a determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn em amostras de fertilizantes obtendo-se recuperação de 106 % para As usando o material de referência certificado (CRM) NIST 695 e recuperações entre 90 a 118% a partir dos experimentos de adição e recuperação de analito. Silício foi determinado por MIP OES usando adição de ar no plasma de N₂ depois de uma digestão assistida por radiação micro-ondas nos meios ácido e básico. A adição de ar no plasma de N₂ torna-o mais robusto frente à adição de elétrons no plasma devido à presença do Na, que é um elemento facilmente ionizável. Os resultados obtidos por MIP OES foram comparados com os valores de referência obtidos por fluorescência de raios-X (XRF) e por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). As recuperações variaram entre 80 e 89 % sem e 97 e 100 % com adição de ar, respectivamente. Em outro estudo, a calibração por múltiplas energias (MEC) com capacidade de compatibilização de matriz foi avaliada para análise de fertilizantes por MIP OES. Essa estratégia foi efetiva para determinação de As, Cd, Ba, Cr e Pb em fertilizantes minerais, com recuperações na faixa de 96 a 101 % para As, Ba, Cr e Pb no CRM NIST 695 e entre 92 a 105 % para Cd no experimento de adição e recuperação para Cd nas amostras de fertilizantes. Na análise de fertilizantes por ICP-

MS/MS, determinações livres de interferências foram obtidas para Cd e Sn e para metais do grupo da platina, como Pd, Pt e Rh. Ródio e Pt foram determinados a partir do modo MS/MS *mass-shift* e Cd, Pd e Sn foram determinados pelo uso do modo MS/MS *on mass*. Para avaliar a exatidão, experimentos de adição e recuperação em três níveis de concentração foram realizados e recuperações entre 81 e 102 % e 80 e 113 % foram obtidos para os modos MS/MS *mass-shift* e MS/MS *on mass*, respectivamente. Análise direta de fertilizantes sólidos foi proposta para a determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni por HR-CS GFAAS, usando um procedimento de microfusão *in situ* para eliminação da matriz. O monitoramento da região espectral próximo ao comprimento de onda 298,560 nm permitiu a determinação simultânea dos analitos, empregando a calibração por meio de soluções aquosas foi usada. Aplicando o método desenvolvido, recuperações entre 81 e 120 % foram obtidas pela análise direta do CRM NIST 695.

ABSTRACT

POTENTIALITIES OF PLASMA SOURCE TECHNIQUES AND HIGH RESOLUTION CONTINUUM SOURCE GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY FOR FERTILIZERS ANALYSIS

Each year, Brazil sets records on agricultural productivity, which significantly increases the use of fertilizers in crops to provide the essential nutrients. However, fertilizers can also be sources of toxic elements from the raw material and manufacturing processes, which can be absorbed by crops. In this thesis, different strategies were adopted to the development of analytical methods employing techniques with plasma sources, as microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry with a tandem mass configuration (ICP-MS/MS), and direct solids analysis using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GFAAS) for fertilizers analysis, overcoming spectral and non-spectral interferences. The hydride generation coupling to MIP OES (HG-MIP OES) favored the determination of As, Bi, Ge, Sb, and Sn in fertilizer samples, with recovery of 106 % for As obtained from the certified reference material (CRM) NIST 695 and recoveries between 90 and 118 % from addition and recovery experiments. Silicon in fertilizers was determined by MIP OES using air addition into the N₂ plasma after microwave-assisted digestion in acid and alkaline medium. The air addition into the N₂ plasma render it more robust against the addition of electrons in the plasma due to the presence of Na, which is easily ionizable. The Si results obtained by MIP OES were compared with reference values obtained by X-ray fluorescence (XRF) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The recoveries between 80 and 89 % without and 97 and 100 % with air addition were obtained, respectively. In another study, a multi-energy calibration method (MEC) with *matrix-matching* capability was evaluated for fertilizer analysis by MIP OES. This strategy was effective for determination of As, Cd, Ba, Cr and Pb in mineral fertilizers, whose recoveries ranged from 96 to 101 % in fertilizer reference material (NIST 695) for As, Ba, Cr, and Pb and from 92 to 105 % for Cd in addition and recovery experiments in fertilizer samples. In fertilizers analysis by ICP-MS/MS, free-interference determinations were obtained for Cd and Sn, and for platinum group metals, such as Pd, Pt, and Rh, Rhodium and Pt were determined from the mode MS/MS mass-shift and Cd, Pd, and Sn were determined from the mode MS/MS on

mass. To evaluate the accuracy, addition and recovery experiments at three concentration levels were performed and recoveries between 81 and 102 %, and 80 to 113 % were obtained for the MS/MS *mass-shift* mode and MS/MS *on mass*, respectively. Direct analysis of fertilizers solids was proposed for the simultaneous determination of Co, Cr, Fe, and Ni by HR-CS GFAAS, using in situ microfusion procedure to matrix elimination. The monitoring of the spectral region around the wavelength 298.560 nm allowed simultaneous determination of analytes, employing aqueous solutions for calibration. Applying the method developed, recoveries ranged from 81 and 120 % were obtained for direct analysis of CRM NIST 695.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
Fertilizantes: uso, formulação e legislação.....	2
OBJETIVOS.....	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).....	10
Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	15
Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte contínua e alta resolução (HR CS GFAAS).....	24
CAPÍTULO 1 – ANÁLISE DE FERTILIZANTES POR MIP OES.....	28
SUBCAPÍTULO 1.1 – DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR DE As, Bi, Ge, Sb e Sn EM FERTILIZANTES USANDO GERAÇÃO DE HIDRETOS E ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS.....	29
1.1.1 Introdução.....	30
1.1.2 Objetivos.....	32
1.1.3 Experimental.....	32
1.1.4 Resultados e discussão.....	35
1.1.5 Conclusões parciais.....	39
SUBCAPÍTULO 1.2 – DETERMINAÇÃO DE Si EM FERTILIZANTES POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS APÓS PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO EM MEIOS ÁCIDO E BÁSICO.....	40
1.2.1 Introdução.....	41
1.2.2 Objetivos.....	43
1.2.3 Experimental.....	43
1.2.4 Resultados e discussão.....	46
1.2.5 Conclusões parciais.....	50
SUBCAPÍTULO 1.3 – CALIBRAÇÃO POR MÚLTIPLAS ENERGIAS (MEC) COMO ESTRATÉGIA PARA DETERMINAÇÃO DE As, Ba, Cd, Cr E Pb EM	

FERTILIZANTES POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS.....	51
1.3.1 Introdução.....	52
1.3.2 Objetivos.....	53
1.3.3 Experimental.....	54
1.3.4 Resultados e discussão.....	56
1.3.5 Conclusões parciais.....	60
CAPÍTULO 2 – ANÁLISE DE FERTILIZANTES POR ICP-MS/MS.....	61
AVALIAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM CONFIGURAÇÃO TANDEM PARA DETERMINAÇÃO DE Cd, Sn E ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA.....	62
2.1 Introdução.....	63
2.2 Objetivos.....	66
2.3 Experimental.....	66
2.4 Resultados e discussão.....	68
2.5 Conclusões parciais.....	74
CAPÍTULO 3 – ANÁLISE DE FERTILIZANTES POR HR-CS GFAAS.....	75
ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Co, Cr, Fe, E Ni EM FERTILIZANTES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FONTE CONTÍNUA E ALTA RESOLUÇÃO EM FORNO DE GRAFITE (HR-CS GFAAS).....	76
3.1 Introdução.....	77
3.2 Objetivos.....	80
3.3 Experimental.....	80
3.4 Resultados e discussão.....	84
3.5 Conclusões parciais.....	91
CONCLUSÕES FINAIS.....	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

Introdução



Fertilizantes: uso, formulação e legislação

Estima-se que em 2050 a população mundial poderá chegar a mais de 9 bilhões de pessoas e para atender essa demanda, a produção de alimentos deve aumentar consideravelmente, o que significa um aumento expressivo na produtividade agrícola mundial. Nesse aspecto, a utilização de fertilizantes como complemento à disponibilidade mineral natural do solo é fundamental para assegurar a manutenção e o crescimento das lavouras.^{1,2}

Para atender às demandas brasileiras na produção agrícola, em 2017, mais de 28 milhões de toneladas de fertilizantes foram usados, sendo 6,9 milhões de toneladas provenientes da produção interna e cerca de 21,7 milhões de toneladas provenientes de importação.³ A estimativa feita pela Organização das Nações Unidas para alimentação e agricultura (FAO) é que em 2018, a demanda mundial por fertilizantes poderá aumentar em 0,7 % as previsões que foram feitas para 2017.⁴

De acordo com o decreto nº 4,954 de 14 de janeiro de 2004 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), fertilizante é uma substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes de plantas. De uma forma simples, os fertilizantes fornecem ou repõem macronutrientes (nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre, cálcio e magnésio) e micronutrientes (ferro, manganês, cobre, zinco, molibdênio, boro, cloro, cobalto, níquel e silício) essenciais para o desenvolvimento das plantas e ampliação da produtividade. São muitos os tipos de fertilizantes descritos pela legislação que regulamenta a produção e comércio de fertilizantes, dentre eles, podem ser citados os fertilizantes minerais, orgânicos e organominerais.⁵

A cadeia produtiva de fertilizantes pode ser observada na Figura 1. É uma cadeia extensa, na qual a matéria-prima básica é obtida a partir das atividades de mineração, como a rocha fosfática, a potássica e o enxofre, por exemplo. Matérias-primas intermediárias como os ácidos nítrico, sulfúrico e fosfórico são produzidos a partir da matéria-prima inicial e utilizados na fabricação de fertilizantes básicos, como a ureia, nitrato de amônio, sulfato de amônio, os superfosfatos simples e triplo, dentre outros. Em seguida, a produção desses fertilizantes básicos leva à produção de formulações de NPK, finalizando o ciclo produtivo.⁶

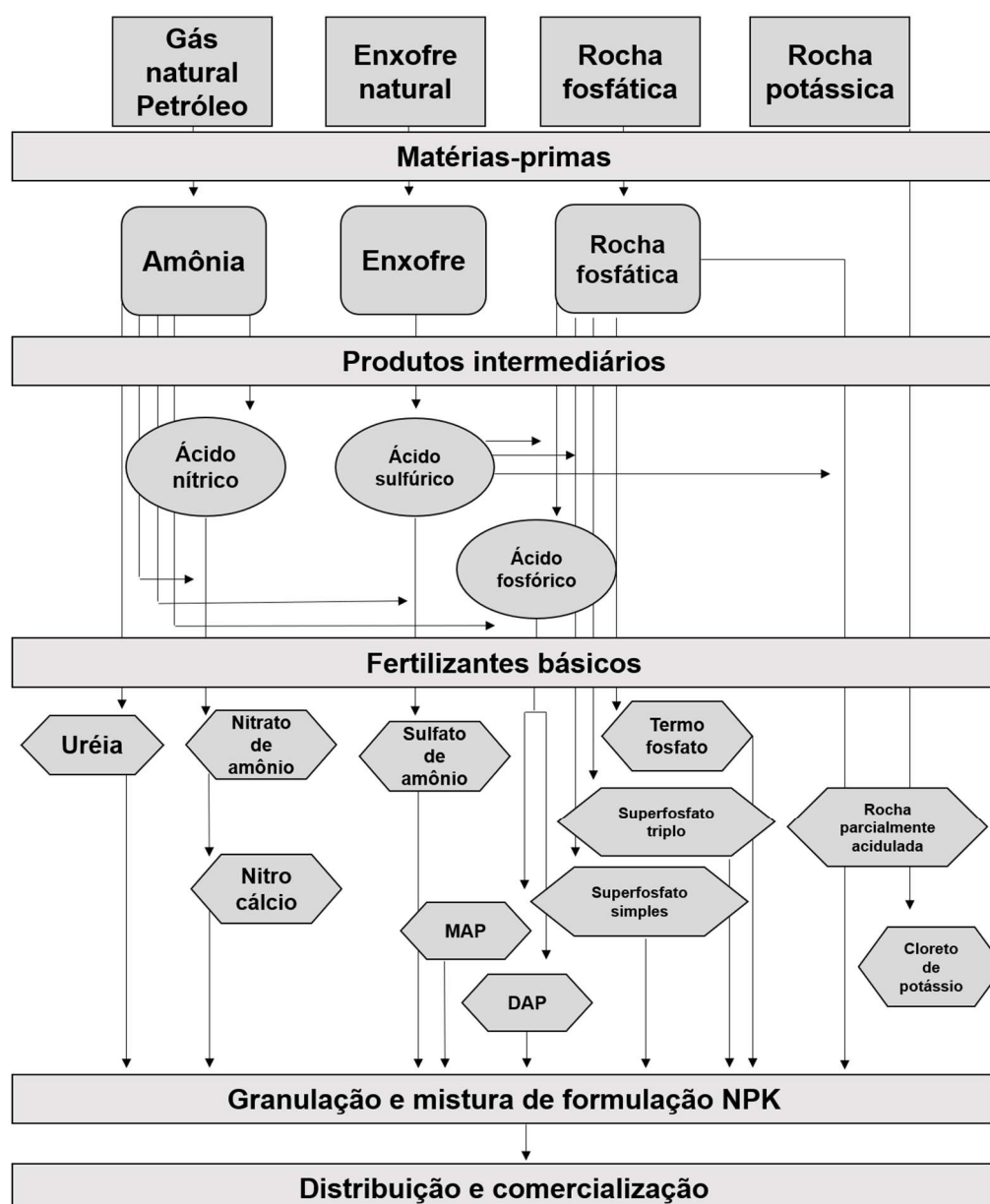


Figura 1. Cadeia produtiva dos fertilizantes produzidos no Brasil.⁶

O MAPA é o órgão que fiscaliza a produção de fertilizantes no Brasil. Por meio da Instrução Normativa nº 27 de 2006, o MAPA regulamenta os limites máximos de As, Cd, Cr, Hg e Pb, metais tóxicos que podem estar na composição dos fertilizantes a depender da matéria-prima utilizada e dos processos de fabricação. A Tabela 1 apresenta os limites máximos estabelecidos para esses elementos em fertilizantes minerais de diferentes composições.⁷

Introdução

Tabela 1. Limites máximos permitidos para As, Cd, Cr, Hg e Pb em fertilizantes minerais que contenham fósforo e micronutrientes em uma mistura com os demais nutrientes.

Elemento	Valor admitido em mg kg ⁻¹ por ponto percentual (%) de P ₂ O ₅ e por ponto percentual do somatório de micronutrientes (%)		Valor máximo admitido em mg kg ⁻¹ na massa total do fertilizante	
	A	B	C	D
As	2,00	500,00	250,00	4,000,00
Cd	4,00	15,00	57,00	450,00
Pb	20,00	750,00	1,000,00	10,000,00
Cr	40,00	500,00	-	-
Hg	0,05	10,00	-	-

Coluna A - trata-se de P₂O₅;

Coluna B - os valores são aplicáveis ao somatório da garantia de micronutrientes;

Coluna C - os valores são aplicáveis aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes;

Coluna D - os valores são aplicáveis aos fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes,

Além dos valores mencionados na Tabela 1, a normativa apresenta também valores máximos para fertilizantes que não são especificados na tabela anterior. Esses outros limites podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Limites máximos permitidos para os elementos tóxicos em fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, para os com até 5 % de P₂O₅ e para os demais não especificados na Tabela 1.

Elementos	Valor máximo admitido em mg kg ⁻¹ na massa total do fertilizante
As	10
Cd	20
Cr	100
Pb	200
Hg	0,20

Todos os valores apresentados são utilizados para fiscalização dos fertilizantes produzidos no Brasil e também para os fertilizantes importados. Para

Introdução

assegurar a conformidade com a legislação, o monitoramento desses elementos é feito pelo MAPA, que a partir da Instrução Normativa nº 24 de 2007, reconhece os métodos da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (US EPA) como métodos oficiais que podem ser utilizados para análise dos fertilizantes nacionais e importados.

Para o preparo de amostras de fertilizantes, são reconhecidos os métodos EPA 3050 e 3051. O método 3050 orienta que as amostras devem ser digeridas em frascos abertos e chapa de aquecimento, utilizando HNO_3 concentrado e H_2O_2 30 % (m m^{-1}). O uso do HCl concentrado ou da mistura $\text{HNO}_3:\text{HCl}$, na proporção 1:3 (água régia) também é indicado. O método 3051 orienta que HNO_3 concentrado ou uma mistura $\text{HNO}_3:\text{HCl}$, na proporção 3:1 (água régia invertida) pode ser usado para digestão das amostras de fertilizantes empregando forno de micro-ondas.⁸ No primeiro método, a digestão em frascos abertos aumenta os riscos de contaminação e, principalmente, os riscos de perda dos analitos voláteis. No segundo método, o uso do forno de micro-ondas reduz as perdas dos analitos por volatilização e os riscos de contaminação.⁹

Kane e Hall¹⁰ utilizaram o método 3051 para digestão de amostras de fertilizantes utilizadas em um estudo colaborativo, para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Pb, Mo, Ni e Se por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). No momento em que os autores realizaram esse estudo, o material de referência certificado de fertilizante, CRM 695, estava em processo de certificação pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) e os resultados obtidos no estudo colaborativo passaram a compor o certificado de análise do CRM, como valores informativos.

Além dos metais mencionados pela Instrução Normativa nº 27 de 2006 (As, Cd, Cr, Hg e Pb), para os quais limites máximos são estabelecidos, os macro e micronutrientes que compõem os fertilizantes também são monitorados e, para cada um dos elementos, o MAPA também estabelece métodos analíticos específicos para análise.¹¹ Nos últimos anos, muitos grupos de pesquisa demonstraram interesse no desenvolvimento de novos métodos analíticos para análise de fertilizantes, buscando estratégias que visam eliminar as interferências que podem afetar a exatidão das medidas.

O objetivo dos trabalhos na literatura não é apenas a determinação dos elementos contaminantes, como As, Cd, Cr, Hg e Pb ou macro e micronutrientes, mas

Introdução

também outros elementos que podem ser encontrados nos fertilizantes devido a matéria-prima usada no processo de fabricação, como elementos terras raras (REEs)¹² e elementos do grupo da platina (PGEs)¹³. Além disso, diferentes procedimentos de preparo de amostras têm sido propostos (extrações, suspensões e digestões empregando preferencialmente ácidos diluídos e reagentes que não sejam prejudiciais ao meio ambiente) e diversas técnicas analíticas são reportadas para análise de fertilizantes: espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)¹⁴, geração de hidretos (HG) acoplada à FAAS (HG-FAAS)^{15,16}, ICP OES¹⁷, HG-ICP OES¹⁸, espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução em forno de grafite (HR-CS GFAAS)^{19,20}, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES)^{21,22}, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)²³, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)^{24,25} e fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF)²⁶.

Dentro desse contexto, esta tese de doutorado propõe o desenvolvimento de diferentes métodos analíticos para análise de fertilizantes. No subcapítulo 1.1, As, Bi, Ge, Sb e Sn foram determinados a partir dos seus hidretos por HG-MIP OES; no subcapítulo 1.2, um procedimento de preparo de amostras em meio ácido e alcalino foi aplicado para determinação de Si por MIP OES após fluxo de ar no plasma de N₂; no subcapítulo 1.3, a estratégia de calibração por múltiplas energias (MEC) foi usada para a determinação de As, Ba, Cd, Cr e Pb por MIP OES. No capítulo 2, Cd, Sn e alguns PGEs, como Pd, Pt e Rh foram determinados por ICP-MS/MS empregando os modos *mass-shift* e *on mass* com oxigênio na cela de reação. Por fim, no capítulo 3, a análise direta de fertilizantes por HR CS GFAAS foi proposta para a determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni depois de uma etapa de microfusão visando a decomposição da matriz.

Objetivos

Objetivos

O objetivo dessa tese de doutorado é desenvolver métodos analíticos para determinação elementar em amostras de fertilizantes, utilizando técnicas com fonte de plasma como MIP OES e ICP-MS/MS e análise direta de sólidos por HR CS GFAAS.

Objetivos específicos

- Desenvolver métodos analíticos para análise de fertilizantes, visando à eliminação de interferências espectrais e não espectrais que possam afetar as determinações feitas por MIP OES, ICP-MS/MS e HR-CS GFAAS.
- Avaliar diferentes estratégias (instrumentais e não instrumentais) para melhorar a exatidão dos resultados nas determinações elementares por MIP OES, ICP-MS/MS e HR-CS GFAAS.

Referências bibliográficas

Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES)

Plasmas induzidos por micro-ondas vêm sendo utilizados como fonte de atomização e excitação desde a década de 50. Na espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), a radiação micro-ondas (com frequência de 2,45 GHz) é responsável pela geração de campos eletromagnéticos que aceleram os elétrons presentes no gás do plasma, ionizando-o e gerando o plasma. Diferentes gases podem ser usados na composição dos plasmas induzidos por micro-ondas (MIPs) ou até mesmo, misturas, como por exemplo, Ar, He, N₂, ar atmosférico, O₂, Ar/He e N₂/O₂, com aplicações demonstradas em trabalhos reportados na literatura.²⁷

Em 2012 uma versão do MIP OES passou a ser disponível comercialmente. Nessa versão, a potência aplicada é fixa em 1kW e o plasma é sustentado por N₂, que é um gás com elevada condutividade térmica, energia de ionização de aproximadamente 14,5 eV e pode ser facilmente separado do ar atmosférico, a partir do uso de um “gerador de N₂” conectado ao equipamento e também em um compressor de ar. No gerador, o N₂ presente no ar atmosférico é separado dos demais componentes e utilizado na manutenção do plasma, reduzindo significativamente os custos operacionais ocasionados pela compra e recarga de gases.²⁸

Nesse equipamento, a visão é axial e o posicionamento do plasma é vertical, o que confere a ele maior robustez (no passado, o posicionamento do plasma era horizontal, o que causava instabilidade das medidas devido os efeitos de auto-absorção). Um módulo de gás de controle externo (EGCM) pode ser acoplado ao equipamento para introduzir ar no plasma e, dessa forma, reduzir o sinal de fundo e estabilizar o plasma em caso de análises de amostras orgânicas, evitando depósitos de carbono na tocha e no sistema óptico. Um dos nebulizadores que acompanham a versão comercial é o *OneNeb* com tecnologia *Flow Blurring* que promove a formação de um fluxo turbulento entre a solução e o gás de nebulização, proporcionando um aerossol mais homogêneo, com estreita distribuição de tamanho de partículas e, por isso, melhor eficiência de nebulização.²⁹ Após os processos de dessolvatação, vaporização, atomização/ionização e excitação no plasma de N₂, a radiação emitida é direcionada por um conjunto de espelhos até o monocromador sequencial Czerny-

Turner e uma rede de difração separa os comprimentos de onda de interesse e esses são detectados por um dispositivo de carga acoplada (CCD), como detector.

O MIP com plasma de N₂ oferece algumas vantagens, como baixo custo operacional, capacidade de determinação multielementar, fácil operação e implementação em laboratórios de rotina, possibilidade de acoplamento com HG e atinge temperaturas superiores às observadas no uso de chamas de óxido nítrico em FAAS. No entanto, o plasma de N₂ opera a uma temperatura menor (aproximadamente 5000 K) que a temperatura do plasma de Ar do ICP OES (aproximadamente 7500 K), permitindo que os processos de excitação e o equilíbrio do plasma sejam afetados pelos produtos de prováveis reações e recombinações que podem ocorrer nesse plasma menos energético, prejudicando a exatidão e a precisão dos resultados.²⁸

A determinação de elementos com elevada energia de ionização (como As, Cd e Pb, com energias de 9,78, 8,99 e 7,40 eV, respectivamente) por MIP com plasma de N₂ pode ter sua exatidão comprometida, pois o plasma menos energético pode não ter energia suficiente para excitar os átomos dos analitos. Além disso, a análise de amostras complexas pode levar a severos efeitos de matriz causados por diferentes razões, dentre elas a presença de elementos facilmente ionizáveis (EIEs) em elevadas concentrações e mudanças nas propriedades físicas da solução que poderão afetar a formação do aerossol e a eficiência de seu transporte.³⁰

Para contornar esses problemas, muitos trabalhos têm reportado desde de estratégias comuns, como a diluição da amostra, emprego da padronização interna (IS), do método de adição de analito (SA), o uso de supressores de ionização, acoplamento da HG, até estratégias recentemente propostas, como análise por adição de padrão (SDA), uso de espécies moleculares para a correção do sinal analítico, calibração por múltiplas energias (MEC) e somatório de múltiplas linhas espectrais. Na Tabela 3 podem ser observados os trabalhos que empregaram MIP OES no desenvolvimento de métodos, para a determinação de macronutrientes, micronutrientes e contaminantes em uma variedade de amostras, incluindo amostras de fertilizantes.

Tabela 3. Uso do MIP OES com plasma de N₂ na proposição de métodos analíticos para determinação de diferentes elementos em diferentes matrizes.

Elemento	Amostra	Preparo de amostras	Ano	Referência
Cr, Ni, Pb e V	Etanol	Diluição em HNO ₃ 1 % (v v ⁻¹) Injeção de ar no plasma	2013	29
Co, Fe, Mn e Zn	Fertilizantes	Digestão assistida por radiação MW	2013	31
Si	Óleo diesel e biodiesel	Diluição em etanol Injeção de ar no plasma	2013	32
Hg	Fertilizantes	Extração assistida por Ultrassom	2014	21
Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, V e Zn	Planta	Digestão assistida por radiação MW, Uso de padrão interno (IS) e supressor de ionização	2015	33
Cd, Cu, Cr, Mn, Pb e Zn	Fertilizantes	Extração assistida por Ultrassom	2015	22
Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Tl e Zn	Amostras geológicas	Digestão em chapa de aquecimento Extração com água-régia	2015	34
Ni, V, Fe, Ca e Na	Petróleo bruto	Diluído em xileno Injeção de ar no plasma	2015	35
B	Vinho	Diluição em água deionizada Injeção de ar no plasma	2015	36

Tabela 3. Uso do MIP OES com plasma de N₂ na proposição de métodos analíticos para determinação de diferentes elementos em diferentes matrizes (continuação).

Elemento	Amostra	Preparo de amostras	Ano	Referência
Al, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn	Vinagre	Diluição 1:1 em ácido acético 2 % (v v ⁻¹)	2016	37
Ca, K, Mg e Na	Biodiesel	Diluição em 1-propanol IS com espécies moleculares (N ₂ ⁺ e OH)	2016	38
Ca, K e Mg	Queijo	Digestão em chapa de aquecimento	2016	39
Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P e Zn	Pão	Digestão em chapa de aquecimento	2016	40
As	Vinho	Diluição em HCl 10 % (v v ⁻¹)	2016	41
Cr, Cu e Ni	Chá verde, refrigerantes e água de riacho e de torneira	Diluição em HNO ₃ 1 % (v v ⁻¹) Calibração por multi-energias (MEC)	2017	42
Al, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn	Amostras farmacêuticas	Diluição em HNO ₃ 1 % (v v ⁻¹) Análise por adição de padrão (SDA)	2017	43
As, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb e Zn	Peixe	Extração em meio ácido	2017	44

Tabela 3. Uso do MIP OES com plasma de N₂ na proposição de métodos analíticos para determinação de diferentes elementos em diferentes matrizes (continuação).

Elemento	Amostra	Preparo de amostras	Ano	Referência
As	Tortas de milho	Extração em meio ácido Uso da HG acoplada e e IS	2017	45
Ca, Fe, K, Mg, Na e Zn	Queijo, manteiga, creme de amendoim, fórmula infantil, biodiesel	Decomposição (seca) usando um protótipo de calcinação (HRA)	2017	46
Ni	Nanotubos de carbono	Digestão em assistida por radiação MW Uso da radiação UV para geração fotoquímica de vapor	2018	47
Al, Ba, Mn, Sr e Zn	Em meio de C, Na, Ca, HNO ₃ e HCl	Uso da razão N ²⁺ /OH para minimização de efeitos de matriz	2018	48
Bi	Produtos farmacêuticos	Digestão em assistida por radiação MW Uso do somatório de múltiplas linhas	2018	49

Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica instrumental que se baseia na formação íons positivos a partir das elevadas temperaturas do plasma de argônio. Esses íons são direcionados para o espectrômetro de massas através de uma interface e separados pela ação um campo eletromagnético em função da razão m/z . Além dos baixos limites de detecção e elevada sensibilidade, o uso do ICP-MS possui ainda outras características atrativas, como sua capacidade multielementar, ampla faixa linear, elevada frequência analítica e capacidade isotópica.⁵⁰

Entretanto, apesar dessas vantagens, a detecção de alguns elementos pode ser comprometida pela ocorrência de interferências espectrais e não-espectrais causadas por óxidos, hidróxidos, hidretos, íons presentes na composição do plasma, da matriz, dos reagentes utilizados na etapa de preparo de amostra e por espécies com dupla carga. Diferentes estratégias para minimizar/eliminar as interferências espectrais são reportadas na literatura: uso de equações matemáticas, plasma frio (cool plasma), estratégias mais sofisticadas como o uso do espectrômetro de massas de alta resolução (HR-ICP-MS), tecnologias com interface de reação e colisão e, mais recentemente, um ICP-MS com configuração tandem (ICP-MS/MS).⁵¹

O ICP-MS/MS combina dois analisadores de massa, Q1 e Q2, e entre eles há uma cela de reação/colisão, chamada de sistema octopolar de reação (ORS), que permite operar o ICP-MS nos modos MS/MS *mass-shift* e MS/MS *on mass*. No primeiro modo, Q1 atua como um filtro de massa, controlando os íons que entram no ORS (que possibilita a introdução de gases, como O₂, H₂, He, CH₄, CH₃F, N₂O e NH₃) e, então, o analito reage com o gás formando um íon de razão m/z diferente da espécie interferente e igual àquela selecionada em Q2. No segundo modo, a razão m/z selecionada em Q1 e Q2 é a mesma e, nesse caso, tanto o analito quanto a espécie interferente entram no ORS, de modo que a espécie interferente reaja com o gás e forme uma espécie com razão m/z diferente da inicial, que é eliminada em Q2, onde o analito é direcionado até o detector na sua forma natural e livre de interferência. Essa configuração instrumental também possibilita a realização de uma varredura, realizado de duas formas: fixando a razão m/z do analito em Q1, podem ser monitorados por meio de um *scan* todos os íons produzidos pela reação com o gás

no ORS. A outra forma de realizar uma varredura é oposta à primeira, ou seja, a razão m/z do produto de reação esperado é fixada em Q2 e em Q1 ocorre a varredura para identificar a massa do íon precursor. A possibilidade de realizar a varredura permite, entre outras possibilidades, selecionar o melhor gás para ser pressurizado no ORS de acordo com as intensidades dos produtos formados e, principalmente, para identificar sinais de fundo na mesma razão m/z de interesse. Ambas auxiliam no desenvolvimento de métodos analíticos que visam eliminar as interferências espectrais.⁵²

O uso dessa estratégia instrumental para eliminação de interferência espectral é reportado para a determinação de muitos elementos e diferentes matrizes, no entanto, apenas Machado et al.²³ propuseram um método analítico para análise de fertilizantes por ICP-MS/MS. Nesse método, os autores utilizaram O₂ no ORS e o modo MS/MS *mass-shift* para eliminar interferências espectrais causadas por espécies com dupla carga, ¹⁵⁰Sm²⁺ e ¹⁵⁰Nd²⁺ sobre o sinal analítico do ⁷⁵As⁺, sendo determinado via seu óxido, ⁷⁵As¹⁶O⁺, na razão m/z 91.

Em matrizes complexas, alguns elementos presentes em sua composição podem atuar como analito e também como interferente. Um exemplo foi reportado por Amais et al.⁵³ no qual os autores determinaram Cd na presença de Mo em amostras de leite, usando o modo MS/MS. Cádmio foi determinado via seu isótopo natural, a partir do modo MS/MS *on mass*, eliminando-se interferências causadas pelo íon MoO⁺, que reage com o O₂ no ORS formando o íon MoO₂⁺, uma espécie de razão m/z diferente da anterior e que permite ao Mo ser determinado via seu óxido, usando o modo MS/MS *mass-shift*. Esse mesmo raciocínio pode ser aplicado no desenvolvimento de novos métodos, principalmente aqueles que envolvem amostras complexas, como os fertilizantes, que têm em sua composição muitos elementos que também podem ser analitos e interferentes.

A determinação dos elementos do grupo da platina (PGEs) por ICP-MS é dificultada pela quantidade de óxidos, na maior parte, formados a partir dos próprios PGEs e também pela presença de elementos terras-raras (REEs), o que torna difícil a determinação quando são usados equipamentos contendo apenas um quadrupolo. Para eliminar as interferências na determinação de Au, Ag, Ir, Pd, Pt, Rh e Ru por ICP-MS/MS, Sugiyama et al.⁵⁴ usaram NH₃ no ORS para eliminar as interferências causadas pelos óxidos. A partir do modo MS/MS *on mass*, os óxidos interferentes reagiram com o gás e os elementos que apresentam baixa reatividade, como Ru, Rh,

Pd e Ag foram determinados a partir dos seus isótopos naturais, Ósmio, Ir, Pt e Au foram determinados a partir dos produtos formados pela reação dos elementos com o NH_3 , usando o modo MS/MS *mass-shift*.

Suoranta et al.⁵⁵ também avaliaram o uso da NH_3 pressurizada no ORS para determinar Pd, Pt e Rh em amostras de musgos. A determinação de Rh livre de interferências foi possível a partir das espécies $^{103}\text{Rh}(\text{NH}_3)_4^+$ (modo MS/MS *mass-shift*) e Rh^+ (modo MS/MS *on mass*). Entretanto, para a determinação de Pd e Pt só foi possível selecionando em Q2 a razão m/z referente aos produtos da reação com NH_3 ($^{108}\text{Pd}(\text{NH}_3)_3^+$ e $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2^+$). Apesar da NH_3 ser um gás altamente reativo e a reação dele com os analitos produzir íons em razões m/z diferentes daquelas que são interferidas, o uso do O_2 como gás no ORS pode ser uma alternativa eficaz no emprego do MS/MS para a eliminação de interferências espectrais causadas durante a determinação dos PGEs, devido a sua versatilidade. Nesse sentido, o trabalho publicado por Sugiyana e Nakano⁵⁶ faz uma abordagem termodinâmica sobre as reações de 70 elementos com os gases O_2 , NH_3 e H_2 , identificando para cada um deles as sensibilidades dos íons e seus respectivos produtos. A partir das sensibilidades apresentadas para os produtos de reação do Cd, Pd e Sn com O_2 , por exemplo, é possível inferir que a determinação desses elementos pode ser mais adequada a partir dos isótopos naturais, do que a partir dos produtos formados durante as reações, o que pode ser um indicativo da condição experimental que fornecerá resultados mais precisos e exatos durante uma análise.

Virgilio et al.⁵⁷ investigaram a reatividade de três grupos de analitos com o O_2 : os que podem apresentar elevada reatividade, como Ce, La, P, Sc, Ti e Y, os que podem ser parcialmente reativos, como As, Ba, Mo, Si, Sr, e V e os analitos que podem apresentar baixa reatividade, como Al, Bi, Cu, Mg, Pb, e Pd, que é um PGE. A partir dos resultados obtidos, os autores reportaram que os elementos do primeiro grupo, além do As e V apresentam melhor sensibilidade e LODs para as determinações realizadas a partir de seus óxidos (usando o modo MS/MS *mass shift*), uma vez que a entalpia de reação, nesse caso, é negativa, o que caracteriza as reações entre os analitos e o gás O_2 como sendo exotérmicas e, por tanto, ocorrem espontaneamente. Para os demais analitos, incluindo o Pd, o uso do modo MS/MS *on mass*, isto é, a determinação dos analitos a partir dos seus isótopos naturais foi a condição que apresentou maior sensibilidade e menores LODs, uma vez que as reações desses analitos com o O_2 não ocorrem espontaneamente. Os autores

concluíram que esse estudo pode auxiliar quanto à seleção do modo MS/MS mais adequado para a determinação do(s) analito(s), o que dependerá das reatividades dos analitos com o gás O₂.

A Tabela 4 apresenta diferentes métodos analíticos que foram desenvolvidos empregando ICP-MS/MS e que estão reportados na literatura. Ela é uma adaptação da tabela descrita no artigo de revisão publicado por Bolea-Fernandez e colaboradores⁵⁸ e nela é possível observar que o modo MS/MS foi empregado para eliminar interferências espectrais na determinação de diversos elementos, incluindo alguns monoisotópicos, como As, Co e Rh, durante a análise de diferentes tipos de amostras. Avaliou-se o uso de diferentes gases no ORS para os estudos reportados e os analitos foram determinados a partir dos isótopos naturais, como óxidos, ou ainda, como diferentes produtos reacionais, com razões *m/z* livres de interferências. Para os PGEs Pd, Pt e Rh, bem como para Cd e Sn, observou-se que são poucos os trabalhos reportados na literatura que empregam os modos MS/MS como estratégia para eliminação das interferências espectrais, o que sugere a necessidade em desenvolver métodos analíticos que atendam essas demandas.

Tabela 4. Métodos analíticos que empregam ICP-MS/MS nos modos MS/MS *on mass* e MS/MS *mass-shift* para a determinação de diferentes analitos em diferentes amostras.

Analito e isótopos	Gás de reação	Íon monitorado	Amostra
Ag (107 e 109)	NH ₃	Ag ⁺	Solução contendo 1 µg g ⁻¹ de Nb, Y, Zn e Zr
Al (27)	O ₂ e CH ₃ F	Al ⁺ e AlCH ₃ F ⁺	1 % HNO ₃ e fluídos biológicos
As (75)	He, O ₂ e CH ₃ F	As ⁺ , AsO ⁺ e AsCH ₂ ⁺	Frutos do mar, óleo de peixe, alimentos, cigarro, arroz, amostras ambientais, fertilizantes
Au (197)	NH ₃	Au(NH ₃) ₂ ⁺⁺	Solução contendo 10 µg g ⁻¹ de Gd, Hf e Ta
B (11)	O ₂	B ⁺ e BO ⁺	Carbonatos e plantas
Ba (138)	O ₂	Ba ⁺	1 % HNO ₃
Bi (209)	O ₂	Bi ⁺	1 % HNO ₃
Br (79)	H ₂	Br ⁺	Plasma sanguíneo
C (12)	O ₂	CO ⁺	Aminoácidos
Ca (40, 42 e 46)	O ₂ e SF ₆ /H ₂	Ca ⁺ e CaF	Minerais e Carbonatos
Cd (110, 111, 112, 113 e 114)	O ₂	Cd ⁺	Leite, cigarro, sedimentos, fertilizantes,
Ce (140 e 141)	O ₂	CeO ⁺	Amostras geológicas

Tabela 4. Métodos analíticos que empregam ICP-MS/MS nos modos MS/MS *on mass* e MS/MS *mass-shift* para a determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).

Analito e isótopos	Gás de reação	Íon monitorado	Amostra
Cl (35 e 37)	H ₂	ClH ₂ ⁺	Plasma sanguíneo e sedimento marinho
Co	NH ₃ e CH ₃ F	Co(NH ₃) ₂ ⁺ e Co(CH ₃ F) ₂ ⁺	Cigarro e fluidos biológicos
Cr (52 e 53)	O ₂ , NH ₃ e CH ₃ F	CrO ⁺ , Cr(NH ₃) ₂ ⁺ e Cr(CH ₃ F) ₂ ⁺	Água, cigarro, petróleo bruto e fluidos biológicos
Cs	N ₂ O	Cs ⁺	Amostras ambientais (Fukushima)
Cu (63)	O ₂ e NH ₃	Cu ⁺ e Cu(NH ₃) ₂ ⁺	Tecido de biópsia para diagnóstico de câncer de próstata
Dy (163)	O ₂	DyO ⁺	Amostras geológicas
Er ⁺ (166, 167)	O ₂	ErO ⁺	Amostras geológicas
Fe (56)	H ₂ e NH ₃	Fe ⁺ e Fe(NH ₃) ₂ ⁺	Tecido de biópsia para diagnóstico de câncer de próstata, tecido cerebral e petróleo bruto
Gd (155 e 157)	O ₂	GdO ⁺	Amostras geológicas
Hg (202)	He e O ₂	Hg ⁺	Frutos do mar, água potável e nanopartículas
I (129 e 131)	O ₂	I ⁺	Sedimentos de solo (Fukushima)
Ir (191 3 193)	NH ₃	IrNH ⁺	Solução contendo 10 µg g ⁻¹ de Eu, Hf e Lu
K (40)	SF ₆ /H ₂	K ⁺	Minerais
La (139)	O ₂	LaO ⁺	1 % HNO ₃ e amostras geológicas

Tabela 4. Métodos analíticos que empregam ICP-MS/MS nos modos MS/MS *on mass* e MS/MS *mass-shift* para a determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).

Analito e isótopos	Gás de reação	Íon monitorado	Amostra
La (139)	O ₂	LaO ⁺	1 % HNO ₃ e amostras geológicas
Lu (175)	O ₂	LuO ⁺	Amostras geológicas
Mg (24)	O ₂	Mg ⁺	1 % HNO ₃
Mn (55)	H ₂ , O ₂ e CH ₃ F	Mn ⁺ , MnO ⁺ e Mn(CH ₃ F) ⁺	Tecido de biópsia para diagnóstico de câncer de próstata, cigarro, petróleo bruto e fluídos biológicos
Mo (98)	O ₂	MoO ₂ ⁺	1 % HNO ₃ e leite
Nd (142, 143 e 144)	O ₂	NdO ⁺	Amostras geológicas
Os (188 e 189)	NH ₃	OsNH ⁺	Solução contendo 10 µg g ⁻¹ Nd, Sm e Yb
P (31)	O ₂	PO	Biodiesel e óleo diesel, carbonatos, petróleo bruto, alimentos e Tecido de biópsia para diagnóstico de câncer de próstata
Pb (204, 206, 207 e 208)	O ₂	Pb ⁺	1 % HNO ₃ e cigarro
Pd (105, 106 e 108)	O ₂ e NH ₃	Pd ⁺ , Pd ⁺ e Pd(NH ₃) ₃ ⁺	1 % HNO ₃ , sedimentos, fertilizantes, musgo e solução contendo 1 µg g ⁻¹ Cu, Sr, Y e Zn
Pt (195, 196 e 198)	O ₂ e NH ₃	Pt ⁺ , PtO ⁺ e Pt(NH ₃) ₂ ⁺	Tecidos tumorais, sedimentos, fertilizantes, musgo e solução contendo 10 µg g ⁻¹ Gd, Hf, Ta e W
Rb (85 e 87)	SF ₆ /H ₂	Rb ⁺	Minerais

Tabela 4. Métodos analíticos que empregam ICP-MS/MS nos modos MS/MS *on mass* e MS/MS *mass-shift* para a determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).

Analito e isótopos	Gás de reação	Íon monitorado	Amostra
Rh (103)	O ₂ e NH ₃	Rh ⁺ , RhO ⁺ e Rh(NH ₃) ₂ ⁺	Sedimentos, fertilizantes, musgo, solução contendo 1 µg g ⁻¹ de Cu, Pb, Rb, Sr e Zn
Ru (99, 101)	NH ₃	Ru ⁺	Solução contendo 1 µg g ⁻¹ de Mo, Ni, Rb, Zn
S (32 e 34)	O ₂	SO ⁺	Petróleo, Carbonatos, vinho, aminoácidos, nanopartículas, biodiesel e óleo diesel, alimentos
Sc (45)	O ₂	ScO ⁺	1 % HNO ₃ e minerais
Se (77, 78, 80 e 82)	H ₂ , O ₂ e CH ₃ F	Se ⁺ , SeO ⁺ e SeCH ₂ ⁺	Ração para bovinos, carne bovina, suplemento alimentar, cigarro, petróleo bruto, nanopartículas, amostras biológicas, amostras ambientais e tecido de biópsia para diagnóstico de câncer de próstata
Si (28, 29 e 30)	H ₂ e O ₂	Si ⁺ e SiO ⁺	Nanopartículas, 1 % HNO ₃ , biodiesel e óleo diesel e amostras de resíduo nuclear
Sn (120)	O ₂	Sn ⁺	Sedimentos e fertilizantes
Sr (86, 87 e 88)	O ₂ , CH ₃ F e SF ₆ /H ₂	Sr ⁺ , SrO ⁺ e SrF ⁺	1 % HNO ₃ , rochas, material geológico, sangue e minerais
Ti (46, 47, 48, 49 e 50)	NH ₃ , O ₂ e CH ₃ F	TiO ⁺ , Ti(NH ₃) ₆ ⁺ , TiNH(NH ₃) ₄ ⁺ e TiF ₂ (CH ₃ F) ₃	1 % HNO ₃ , petróleo bruto, carbonatos, soro sanguíneo, nanopartículas e fluidos biológicos
U (236, 238)	O ₂	UO ⁺	Amostras ambientais
V (51)	O ₂ e CH ₃ F	VO ⁺ e VF ₂ (CH ₃ F) ₃ ⁺	1 % HNO ₃ , água potável, petróleo cru e fluidos biológicos
Y	O ₂	YO ⁺	1 % HNO ₃

Tabela 4. Métodos analíticos que empregam ICP-MS/MS nos modos MS/MS *on mass* e MS/MS *mass-shift* para a determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).

Analito e isótopos	Gás de reação	Íon monitorado	Amostra
Zn (66)	NH ₃ e O ₂	Zn ⁺ e Zn(NH ₃) ₂ ⁺	Tecido de biópsia para diagnóstico de câncer de próstata e petróleo bruto
Zr (90 e 91)	CH ₃ F	ZrF ⁺	Sangue

Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução em forno de grafite (HR-CS GFAAS)

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) é uma das técnicas mais bem estabelecidas para análise direta de amostras sólidas. Além de possibilitar a análise de uma variedade de amostras orgânicas e inorgânicas com o mínimo ou nenhum preparo de amostras, o emprego da GFAAS permite: 1) a obtenção de baixos limites de detecção; 2) elevada sensibilidade, uma vez que as amostras não necessitam ser diluídas; 3) minimização do consumo de reagentes e da geração de resíduos; 4) possibilidade de realizar a análise de pequenas massas de amostra, o que permite realizar estudos de homogeneidade e 5) obtenção sobre a distribuição do analito na amostra.^{59,60} Com os avanços tecnológicos, o uso de uma fonte contínua de radiação, de monocromadores de alta resolução e de detectores sofisticados levaram ao desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução em forno de grafite (HR-CS GFAAS).

A HR-CS GFAAS possui um arranjo instrumental baseado no emprego de uma fonte contínua (lâmpada de arco curto de xenônio que opera no modo *hot spot* e gera um micro plasma entre os eletrodos de tungstênio, chegando a uma temperatura de 10,000 K) com alta intensidade de emissão, numa faixa que varia de 190 a 900 nm. Além disso, o uso de um monocromador de alta resolução com rede Echelle (que fornece alta resolução no intervalo espectral de 2 pm pixel⁻¹ em 200 nm) e um prisma, ambos dispostos em um arranjo *Littrow*, e um dispositivo de carga acoplada (CCD) como detector, favoreceram a ampliação da visualização do entorno espectral e também adicionou uma terceira dimensão (tempo) às medidas, possibilitando avaliar os resultados em 3 dimensões (absorbância integrada em função do tempo e do comprimento de onda), o que facilita a identificação de interferências espectrais e auxilia no processo de eliminação dessas interferências.^{59,61}

Dessa forma, a HR-CS GFAAS apresenta algumas vantagens frente ao uso da GFAAS: 1) possibilidade de monitorar os sinais analíticos em 3 dimensões, permitindo conhecer a natureza do espectro de fundo; 2) correção do fundo espectral a partir da obtenção do sinal de fundo por meio do atomizador, possibilitando que correções provenientes não apenas da fonte de radiação, como também da absorção e emissão contínua ocorram; 3) determinação multielementar a partir do

monitoramento de uma estreita região espectral (0,2 a 1,0 nm, a depender do comprimento de onda monitorado) e 4) monitoramento de absorção molecular, favorecendo a determinação de elementos não metálicos a partir de moléculas diatômicas. Essas vantagens tornam a HR-CS GFAAS técnica cada vez mais usada no desenvolvimento de métodos analíticos que empregam análise direta de sólidos em comparação à GFAAS.⁵⁹

A análise direta de fertilizantes por HR-CS GFAAS pode ser uma alternativa aos métodos tradicionais de análise para a determinação elementar, pois elimina a etapa laboriosa de preparo de amostra. Entretanto, devido à sua composição, pode ser comum que moléculas diatômicas como CS, NO, PO e SiO se formem durante a etapa de atomização, comprometendo a exatidão dos resultados. Para eliminar essas interferências, pode-se empregar do método de correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC), no qual um espectro de referência (obtido a partir de reagentes que simulam a matriz) é subtraído do espectro da amostra. Além do emprego do LSBC, é importante realizar também um estudo sistemático das temperaturas usadas nas etapas de pirólise e de atomização para garantir a decomposição da matriz sem perdas dos analitos e evitar a ocorrência de interferências espectrais.^{59,61}

Desde 2008, quando a HR-CS GFAAS se tornou disponível comercialmente, muitos trabalhos foram publicados com o intuito em desenvolver métodos analíticos para a análise dos mais variados tipos de amostras (material biológico, polímeros, formulação farmacêutica, material particulado, combustível, cosméticos, sedimentos, fertilizantes, tecido vegetal, alimentos, material refratário, nanopartículas, dentre outras) e para a determinação de mais de 30 elementos, dentre eles metais, metaloides e não-metais.⁵⁹

Até o momento, a análise de fertilizantes por HR-CS GFAAS foi reportada para a determinação de Cu e Hg a partir da análise direta de sólidos⁶², para a determinação de Pb por análise de suspensão¹⁹, para a determinação de Cr e Tl por análise direta de sólidos²⁰ e para a determinação de Cd por análise de suspensão⁶³. A determinação elementar simultânea por HR-CS GFAAS vem ganhando espaço na literatura (Tabela 5), mas ainda não há na literatura trabalhos que reportem os desafios da análise direta de sólidos visando a determinação simultânea elementar em amostras de fertilizantes.

Tabela 5. Trabalhos reportados na literatura relacionados à determinação simultânea elementar por HR-CS GFAAS.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Amostra	Modificador químico	Referência
Cd e Fe	228,802 e 228,725	Lodo de esgoto – suspensão	-	64
Cd e Fe	228,802 e 228,726	Feijão, solo e derivados de grãos – suspensão e análise direta	W e Ir	65,66
Fe e Ni	232,036 e 232,003	Amostras biológicas – análise direta	-	67
Fe e Ni	232,036 e 232,003	Fluoropolímeros – análise direta	H ₂ durante a pirólise	68
Cr e Fe	357,868 e 358,120	Petróleo bruto – análise direta	-	69
V e Co	240,674 e 240,725	Petróleo bruto – análise direta	Pd	70
Ni e V	305,432 e 305,633	Petróleo bruto – análise direta	-	71
Pt e Rh	244,006 e 244,034	Catalisadores automobilísticos – análise direta	NH ₄ F·HF	72
Pd e Rh	360,955 e 361,247	Ingredientes farmacêuticos – análise direta	-	72
Ti e Mo	319,200 e 319,397	Urina – DBS e análise direta	Pt	73
Mo e Ni	313,259 e 313,410	Vinho e solos – análise direta	NH ₄ H ₂ PO ₄ e triton -x	74

Tabela 5. Trabalhos reportados na literatura relacionados à determinação simultânea elementar por HR-CS GFAAS (continuação).

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Amostra	Modificador químico	Referência
Mo e Ni (Co como IS)	313,259 e 313,410 (313,221)	Plantas – análise direta	Mg(NO ₃) ₂ e triton - x	75
Fe, Pb, Co, Co e Ni	283,245; 283, 306; 283,393; 283, 443 e 283,455	Nanotubos de carbono – análise direta	Pd	76
Cd, Fe e Sn	228,802; 228,725 e 228, 668	Comida enlatada - digeridos	Pd e Mg	77
Al, Co e Fe	237,312; (237,185; 237,283 e 237,386) e 237,362 nm	Diferentes CRMs e águas residuais – digeridos e análise direta	-	78
Rh e Ru	343,489 e 343,674	Amostras ambientais - digeridos	NH ₄ F·HF	79
Cd, Cr, Fe e Al (via AIH)	228,802; 425,433; 425,076 e 425,315	Amostras de solo	H ₂ SO ₄	80

Capítulo 1

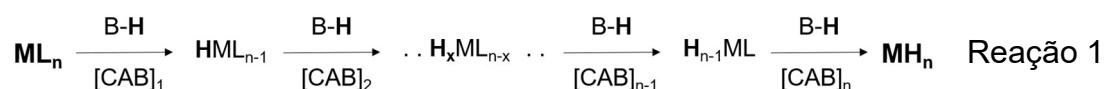
Análise de fertilizantes por MIP OES

Subcapítulo 1.1

**Determinação multielementar de As, Bi, Ge, Sb,
e Sn em fertilizantes usando geração de
hidretos e espectrometria de emissão óptica
com plasma induzido por micro-ondas**

1.1.1. Introdução

A geração de hidretos (HG) ocorre a partir da formação de compostos voláteis (VC) por meio de uma reação química, na qual o analito em solução é convertido seletivamente à fase gasosa, na forma de um composto volátil. Assim, o analito é separado da matriz e transportado de maneira efetiva, na sua forma gasosa, até a fonte de atomização/ionização. A pré-concentração do analito, a melhora na sensibilidade e a possibilidade de aplicação para especiação química são algumas vantagens da técnica.⁸¹ Os VC mais conhecidos, são formados a partir de elementos que formam hidretos à temperatura ambiente, como As, Bi, Ge, Pb, Sb, Sn, Se e Te. O mecanismo de formação desses hidretos, anteriormente estabelecido⁸¹, sofreu algumas alterações e a seguir (Reação 1) é apresentado o mecanismo considerado válido, de acordo com os estudos realizados por D'Ulivo⁸²:



De acordo com esse mecanismo, os hidretos são formados a partir da transferência de hidrogênio (H), proveniente das espécies de borohidreto, para o analito M, do substrato analítico ML_n (sendo L um ligante: OH, íon halogênio, RS, etc.). Essa transferência ocorre por meio da formação do complexo analito-borohidreto (CAB), formando o hidreto do metal.⁸² O acoplamento da geração de hidretos (HG) às técnicas espectroanalíticas, tais como a espectrometria de absorção atômica com chama (HG-FAAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (HG-ICP OES), possibilita que os elementos que geram hidretos sejam determinados em baixas concentrações, uma vez que após a geração do hidreto, o analito é separado da matriz, melhorando a sensibilidade e minimizando os riscos de efeitos de matriz.^{16,83,84} Os limites de detecção (LOD) obtidos por HG-FAAS, por exemplo, para determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te, podem ser melhorados significativamente (cerca de 10 a 100 vezes mais baixos) quando comparados com os LODs obtidos pela espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS).⁸⁵

Também é possível acoplar a geração de hidretos com a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (HG-MIP OES), permitindo a determinação multielementar dos hidretos voláteis. Na versão comercial do MIP OES, o plasma de N₂, com temperatura de aproximadamente 5000 K, menos energético que o plasma de Ar, favorece a ocorrência de interferências não espectrais durante a análise de amostras complexas, prejudicando a determinação de elementos como o As, Bi, Ge, Sb e Sn, que possuem elevada energia de ionização (9,79; 8,61; 7,92; 7,37 e 7,28 eV, respectivamente).^{28,86}

Matusiewicz e Slachciński⁸⁷ usaram o procedimento da amostragem por suspensão e HG-MIP OES, utilizando He como gás do plasma para a determinação simultânea de As, Sb, Se e Sn em amostras biológicas e ambientais com adequada precisão e exatidão. Outro método foi desenvolvido pelos mesmos autores, usando uma mistura de gases composta de Ar-He como gás do plasma para a determinação simultânea de As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn e Hg por HG-MIP OES em amostras de carne de tubarão, solos e água. Os autores avaliaram o uso do nebulizador ultrassônico com micro-fluxo contínuo e um sistema composto por dois capilares para gerar espécies de Hg, ambos com adequada sensibilidade e exatidão.⁸⁸

A técnica de HG também pode ser aplicada com o sistema de introdução de amostras multimodos (MSIS), um acessório que permite a formação e separação dos hidretos para posterior determinação.⁸⁹ Matusiewicz e Slachciński⁹⁰ utilizaram o MSIS para determinação simultânea de As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, Hg, Ca, Fe, Mg, Mn e Zn por MIP OES (utilizando He como gás do plasma) em amostras biológicas e ambientais preparadas como suspensões. Nesse caso, além de tornar possível a determinação dos elementos que formam hidretos, esse acessório também possibilitou à determinação simultânea de outros elementos que não formam hidretos.

Tanabe et al.⁴¹ reportaram pela primeira vez o emprego do acoplamento HG-MIP OES utilizando o N₂ como gás do plasma. Nesse trabalho, os autores desenvolveram um novo método analítico utilizando o MSIS para geração de hidretos de As e determinação por HG-MIP OES em diferentes tipos de vinhos (que foram apenas diluídos na proporção 1:3 em 10 % (v v⁻¹) HCl). Apesar da possibilidade de realização de determinações multielementares, ainda não há reportado na literatura estudos que utilizem essa configuração instrumental para a determinação multielementar de outros elementos que formem hidretos, como Bi, Ge, Sb e Sn. Além disso, esse acoplamento possibilita o aumento da sensibilidade, a diminuição dos

efeitos de matriz durante a análise de amostras complexas empregando o plasma de N₂ e a determinação de elementos como o As, em baixas concentrações.

1.1.2. Objetivos

O objetivo deste subcapítulo foi avaliar o uso do MSIS como estratégia para geração de hidretos de As, Bi, Ge, Sb e Sn e determinação por HG-MIP OES em fertilizantes, buscando melhorar o desempenho analítico do MIP OES para determinação de elementos em baixas concentrações e expandir suas aplicações.

1.1.3. Experimental

Instrumentação

Todos os experimentos foram realizados usando um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (4200, Agilent Technologies, Melbourne, Austrália) equipado com gerador de N₂ modelo 4107 (Agilent Technologies) e bomba peristáltica de 5 canais. Para introdução, mistura e reação da amostra acidificada, utilizou-se um MSIS (Marathon Scientific, Ontario, Canada), que também funcionou como separador gás-líquido em todos os experimentos (Figura 1.1.1). Na Tabela 1.1.1 são apresentadas as condições operacionais e também os comprimentos de onda selecionados para cada analito. A posição de visualização do plasma e a vazão do gás de nebulização são dois parâmetros operacionais importantes e foram otimizados automaticamente utilizando o MP Expert e uma solução multielementar contendo 15 µg L⁻¹ de As, Bi, Ge, Sb e Sn. Um forno micro-ondas com cavidade, Ethos 1 (Milestone, Sorisole, Itália) foi utilizado para a digestão das amostras.

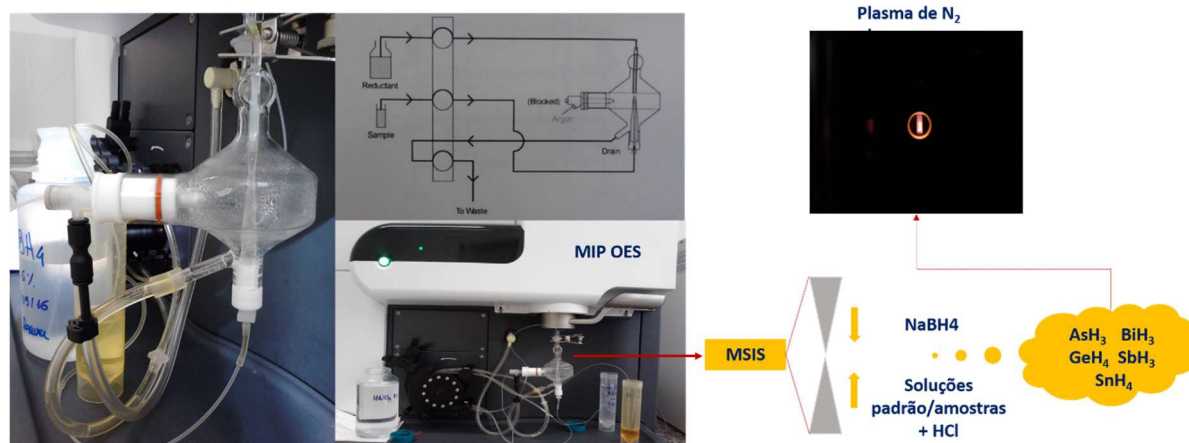


Figura 1.1.1 Sistema de Introdução de amostras multimodos (MSIS) para introdução, mistura, reação da amostra/soluções visando a geração de hidretos para determinação por MIP OES.

Tabela 1.1.1 Parâmetros operacionais para a determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn por HG-MIP OES.

Parâmetros instrumentais	Condições operacionais
Tempo de integração (s)	10
Número de replicatas	3
Tempo de estabilização (s)	15
Correção do sinal de fundo	Auto
Sistema de geração de hidretos	MSIS
Potência aplicada (kW)	1
Posição de visualização do plasma	As (-30), Bi (20), Ge (-30), Sb (-30), Sn (-20)
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	As (0,5), Bi (0,6), Ge (0,7), Sb (0,55), Sn (0,3)
Comprimentos de onda (nm)	As – 188,979; Bi – 223,061; Ge – 265,117; Sb – 217,581 e Sn – 303,412

Reagentes, soluções padrão e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água desionizada (com resistividade > 18,2 MΩ cm) obtida a partir do sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Para a digestão das amostras de fertilizantes, foi empregado HNO₃ (Merck, Darmstadt, Alemanha) previamente purificado em sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição, modelo BSB939-IR (Berghof, Eningen, Alemanha) e H₂O₂ 30 % (m m⁻¹) (Synth). Ácido clorídrico (Merck, Darmstadt,

Alemanha) usado na etapa de pré-redução (6 mol L^{-1}) e na geração de hidretos (8 mol L^{-1}) também foi purificado usando o mesmo sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição descrito acima. Iodeto de sódio (Sigma-Aldrich, St, Louis, MO, EUA) 12% (m v^{-1}) e tetraborohidreto de sódio (Qhemis, São Paulo, SP, Brasil) $0,6 \%$ (m v^{-1}) preparado em NaOH $0,5 \%$ (m v^{-1}) (Qhemis) foram preparados diariamente. Soluções padrão foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de 1000 mg L^{-1} de As, Bi, Ge, Sb e Sn (Fluka, Buchs St, Gallen, Suíça) para obter as curvas analíticas de calibração.

As amostras de fertilizantes foram cedidas pelo Laboratório Nacional Agropecuário (LANAGRO, Goiás, Brasil): fertilizante 1, contendo Ca, S, B, Mn, Zn e contaminantes; fertilizante 2, contendo S, Zn e contaminantes e fertilizante 3, contendo Ca, Mg, Mn, Zn, Si e contaminantes. A amostra 4, trata-se de um sub-produto da produção de H_3PO_4 , utilizado na fabricação de fertilizantes fosfatados utilizada como fertilizante, conhecido como “gesso agrícola”, foi fornecida pela Embrapa Solos (Rio de Janeiro, RJ, Brasil). O material de referência certificado “*trace elements in multi-nutrient fertilizer*” (CRM 695, NIST, Gaithersburg, MD, EUA) e experimentos de adição e recuperação realizados nas amostras de fertilizantes foram usados para avaliar a exatidão do método desenvolvido.

Preparo de amostras

Aproximadamente $0,2 \text{ g}$ de amostras de fertilizantes minerais e do CRM NIST 695 foram pesados e $6,0 \text{ mL}$ de HNO_3 $7,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mL}$ de H_2O_2 30% (m m^{-1}) foram adicionados às amostras e também ao CRM. O seguinte programa de aquecimento foi utilizado: uma rampa de 20 min a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, um patamar de 20 min a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (ambas as etapas em 1000 W) e 10 min de ventilação. Depois do resfriamento, os volumes dos digeridos foram ajustados para 20 mL com água desionizada. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

Procedimento para geração de hidretos

Nesse estudo, foram utilizadas as condições para geração de hidretos descritas em duas etapas pelo fabricante do MSIS: 1) pré-redução, com adição de $3,3 \text{ mL}$ de HCl 6 mol L^{-1} e $1,0 \text{ mL}$ de KI 20% (m v^{-1}) às soluções analíticas de calibração,

Capítulo 1 – 1.1

brancos e digeridos. Em seguida o volume das soluções foi ajustado para 20 mL, para que as concentrações do HCl e do KI, ao final fossem 1,0 mol L⁻¹ e 1 % (m v⁻¹), respectivamente. Após o preparo, essas soluções permaneceram em repouso por 1 h à temperatura ambiente; 2) para a geração de hidretos, a solução de NaBH₄ 0,6 % (m v⁻¹) em NaOH 0,5 % (m v⁻¹) foi misturada às soluções analíticas de calibração, brancos e digeridos com auxílio da bomba peristáltica. Após a formação, as espécies voláteis (AsH₃, BiH₃, GeH₄, SbH₃ e SnH₄), elas são levadas até o plasma, com auxílio do gás de arraste (que é o mesmo gás de nebulização, N₂), para posterior determinação.

1.1.4. Resultados e discussão

O acoplamento HG-MIP OES foi uma estratégia utilizada para melhorar a sensibilidade nas determinações de elementos que comumente estão presentes em baixas concentrações, como As, Bi, Ge, Sb e Sn, e que geram hidretos à temperatura ambiente (como descrito pela reação 1, que apresenta o mecanismo de formação dos hidretos). Além disso, como os analitos são determinados a partir dos hidretos voláteis, separados dos demais componentes da matriz, minimiza-se os efeitos causados pela matriz complexa das amostras de fertilizantes, uma vez que chegará ao plasma de N₂ apenas as espécies voláteis, possibilitando a determinação dos analitos em um ambiente livre de interferências.

Os LODs foram calculados considerando as concentrações equivalentes ao sinal de fundo (BEC), a razão sinal analítico/ sinal de fundo (SBR) e os desvios padrão relativos (RSD), obtidos a partir de 10 medidas de das soluções do branco. Na Tabela 1.1.2 são apresentados os valores de BEC e LODs obtidos para cada analito na sua forma de hidreto.

Tabela 1.1.2 Valores obtidos para BEC e LOD para determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn por HG-MIP OES usando plasma de N₂ e MSIS para geração de hidretos.

Elemento	BEC	LOD
	µg L ⁻¹	
As	1,49	0,46
Bi	0,23	0,094
Ge	12,6	0,19
Sb	1,63	0,46
Sn	4,11	5,2

No método desenvolvido, o LOD obtido para As é similar ao LOD obtido por Tanabe et al.⁴¹, que foi de $0,38 \mu\text{g L}^{-1}$, utilizando HG-MIP OES com N_2 como gás do plasma. Os limites de detecção obtidos para Bi e Ge ($0,04$ e $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$, considerando a massa de amostra utilizada e os fatores de diluição) são menores do que os reportados em trabalhos anteriores utilizando uma mistura de Ar/He ou apenas de He como gás do plasma e HG-MIP OES (com valores de $0,183$ e $0,29 \text{ mg kg}^{-1}$ para Bi e $0,214$ e $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ para Ge, respectivamente).^{88,90} Os LODs para Sb e Sn (considerando os valores em mg kg^{-1}) são aproximadamente 3 e 25 vezes e 2 e 15 vezes maiores que os obtidos por Matusiewicz e Slachciński^{88,90}, que utilizaram plasmas operados à temperaturas maiores do que as atingidas pelo plasma de N_2 .

As diferenças nos valores dos LODs calculados e reportados na literatura são explicadas pela condição de compromisso adotada durante as etapas de pré-redução e redução dos diferentes analitos e também pela diferença na composição do plasma. Nos estudos reportados, os plasmas são operados em temperaturas mais altas que as do plasma de N_2 e por isso a sensibilidade e os LODs obtidos nessas condições são melhores.^{88,90} Outro ponto a ser considerado é a quantidade de hidretos transferidos para o plasma, que é dependente das condições nas quais os hidretos são gerados, tais como a seleção dos agentes de pré-redução e agentes redutores, estabilização da solução redutora e concentração do HCl utilizado.⁹¹ No estudo realizado, os hidretos foram gerados utilizando a mesma condição para todos os analitos, que pode não ser a mais sensível para todos, mas com exatidão e sensibilidade adequada para a determinação multielementar em fertilizantes em nível de traços.

Para avaliar a exatidão do método, foi utilizado o CRM NIST 695. A concentração determinada para As foi $209 \pm 22 \text{ mg kg}^{-1}$ (concentração certificada $200 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$), com valor de recuperação de 106 % e sem diferença estatística significativa entre as concentrações certificada e determinada, ao nível de 95 % de confiança. Como esse CRM não possui valores certificados para Bi, Ge, Sb e Sn, experimentos de adição e recuperação de analito foram realizados em duas amostras de fertilizantes para avaliar a exatidão do método (Tabela 1.1.3). As recuperações variaram de 90 a 114 % para As, de 90 a 93 % para Bi, de 114 a 118 % para Ge, de 89 a 101 % para Sb e de 102 a 107 % para Sn.

Para alguns analitos, os erros relacionados às recuperações foram maiores que 10 % (11 a 18 %), mas, ainda assim, são aceitáveis considerando a

determinação multielementar e sequencial por HG-MIP OES, na qual uma condição de compromisso foi adotada para todos os analitos na etapa de pré-redução. Experimentos foram realizados para avaliar o efeito da concentração dos metais de transição (0, 5, 10, 20, 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Co, Cu, Fe e Ni) sobre o sinal analítico dos elementos que formam hidretos, uma vez que esse tipo de amostra contém em sua composição metais de transição, alguns em altas concentrações, que poderiam causar interferências durante a etapa de geração de hidretos e comprometer a exatidão do método. Foi observado que a presença desses concomitantes não afetou os sinais analíticos e que a exatidão do procedimento não foi prejudicada.⁹¹

Uma das razões para que as determinações por HG-MIP OES utilizando N_2 como gás do plasma sejam bem sucedidas é o uso do KI como agente redutor e mascarante, que minimiza os efeitos de matriz causados pelos metais de transição, que competem com o analito durante a reação com NaBH_4 para formação de espécies voláteis. Diversos autores têm reportado em seus estudos a função do KI como agente redutor e mascarante na etapa de pré-redução antes da determinação elementar por HG.^{16,41,92} Outro motivo pelo qual foi possível obter resultados exatos foi a cuidadosa seleção dos comprimentos de onda para cada analito, evitando a ocorrência de interferências espectrais. Por exemplo, para a determinação de As, a seleção do comprimento de onda 228,812 nm poderia ocasionar em interferência spectral causada pelo Cd, cujo comprimento de onda é 228,802 nm; para a determinação de Sb, a seleção do comprimento de onda 231,147 nm poderia ocasionar em interferência spectral causada por Co (231,160 nm) e Ni (231,101 nm); em ambos os exemplos, as interferências só seriam pronunciadas se as intersidades dos comprimentos de onda fossem significativas e se as concentrações dos elementos mencionados como interferentes forem elevadas.⁹³

Na Tabela 1.1.4 são apresentadas as concentrações determinadas de As, Bi, Ge e Sb por HG-MIP OES nas amostras de fertilizantes. Devido às baixas concentrações de Sn, não foi possível sua determinação nas amostras de fertilizantes (concentrações abaixo do limite de detecção, LOD = 5,2 mg kg^{-1}). No caso do Ge, sua determinação foi possível apenas para a amostra quatro e, para as demais, as concentrações também estavam abaixo do LOD. Para As, Bi e Sb, as concentrações variaram de $2,7 \pm 0,35$ a $44 \pm 1,0$ mg kg^{-1} , $1,07 \pm 0,44$ a $8,06 \pm 0,36$ mg kg^{-1} e $27,0 \pm 1,8$ a $103 \pm 0,88$ mg kg^{-1} , respectivamente.

Tabela 1.1.3 Recuperações obtidas para os experimentos de adição e recuperação de analito em duas amostras de fertilizantes (media \pm desvio-padrão, n = 3) para determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn por HG-MIP OES usando MSIS para geração de hidretos.

Amostra	As		Bi		Ge		Sb		Sn	
	Concentração determinada	Recup,	Concentração determinada	Recup,	Concentração determinada	Recup,	Concentração determinada	Recup,	Concentração determinada	Recup,
	$\mu\text{g/L}$	(%)	$\mu\text{g/L}$	(%)	$\mu\text{g/L}$	(%)	$\mu\text{g/L}$	(%)	$\mu\text{g/L}$	(%)
Fertilizante 1	13,5 \pm 0,97	90	14,1 \pm 0,25	93	17,6 \pm 0,09	118	13,4 \pm 0,49	89	16,3 \pm 1,06	102
Fertilizante 4	17,1 \pm 1,5	114	13,4 \pm 0,45	90	17,1 \pm 0,69	114	15,2 \pm 0,19	101	16,1 \pm 0,31	107

*Concentração adicionada: 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ para todos os analitos

Tabela 1.1.4 Determinação de As, Bi, Ge e Sb em fertilizantes minerais (média \pm desvio-padrão, n = 3) por HG-MIP OES usando MSIS para geração de hidretos,

Amostras	Concentração (mg/kg)			
	As	Bi	Ge	Sb
Fertilizante 1	27,3 \pm 2,5	7,3 \pm 0,01	< LOD = 0,19	60,9 \pm 2,0
Fertilizante 2	18,2 \pm 3,7	1,07 \pm 0,44	< LOD = 0,19	27,0 \pm 1,8
Fertilizante 3	44,1 \pm 1,0	8,06 \pm 0,36	< LOD = 0,19	103 \pm 0,88
Fertilizante 4	2,7 \pm 0,35	< LOD = 0,094	6,3 \pm 0,023	< LOQ = 1,6

Sn < LOD = 5,2 mg kg⁻¹ em todas as amostras avaliadas.

1.1.5. Conclusões parciais

O emprego do acoplamento HG-MIP OES usando N₂ como gás do plasma foi eficiente para a determinação de hidretos de As, Bi, Ge, Sb e Sn em fertilizantes minerais. A adoção de condições de compromisso na etapa de pré-redução foi um aspecto importante para possibilitar a determinação multielementar dos elementos que formam hidretos livre de efeitos de matriz, em nível de traços. O baixo custo operacional, a possibilidade de eliminação de interferências não espectrais, com a separação dos analitos a partir da matriz e a rapidez durante as determinações é um atrativo para o emprego do método desenvolvido em laboratórios com rotina para análises de amostras complexas.

Subcapítulo 1.2

**Determinação de Si em fertilizantes por
espectrometria de emissão óptica com
plasma induzido por micro-ondas após
procedimento de digestão em
meios ácido e básico**

1.2.1 Introdução

Silício é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre e um dos 15 elementos mais importantes para os processos fisiológicos das plantas. Durante anos, sua essencialidade foi questionada devido à ausência de evidências científicas que comprovassem a função do Si no metabolismo das plantas, mas hoje sabe-se que esse elemento está envolvido em muitos aspectos estruturais e dinâmicos da estrutura vegetal, que conferem resistência mecânica e também resistência às doenças, pragas, ao estresse biótico e abiótico, promovendo o crescimento e desenvolvimento das plantações.⁹⁴

A relevância desse nutriente para a agricultura mundial é tamanha que em 2012, das dez lavouras de maior produção mundial, sete eram consideradas acumuladoras de Si, isto é, espécies que acumulam mais que 1 % de Si na sua matéria seca. Entre elas estão a cana de açúcar, o milho, o arroz, o trigo e a beterraba sacarina. As plantas absorvem Si a partir da solução do solo, na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4), formado a partir da reação entre o dióxido de silício (SiO_2 , forma mais abundante do Si) e a água. Entretanto, consecutivos plantios, principalmente em solos agrícolas podem levar à redução dos níveis de Si solúvel na solução do solo, sendo necessário recorrer às práticas de fertilização.⁹⁵

Embora existam muitas pesquisas norte-americanas relacionadas aos benefícios da fertilização utilizando Si como nutriente, apenas uma região dos Estados Unidos (na região da Área de Pântanos Agrícolas - EAA, no sul da Flórida) estabelece essa prática nos processos agrônômicos.⁹⁵ No Brasil, país produtor de grandes lavouras de plantas acumuladoras de Si, como cana de açúcar, milho, arroz, e trigo, o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) reconhece o Si como micronutriente essencial, a partir do decreto Nº 4,594, de 14 de janeiro de 2004. Por isso, o manual de métodos oficiais para análise de fertilizantes e corretivos do MAPA também inclui os métodos analíticos para determinação de Si.^{5,11}

Os procedimentos adotados pelo MAPA para determinação de Si em fertilizantes são laboriosos, consomem muitos reagentes, ácidos concentrados como HCl e HF, geram grandes volumes de resíduos e demandam entre 13 a 5 dias desde a etapa de preparo de amostras até a determinação.¹¹ Em geral, a determinação de Si é dificultada porque o elemento encontra-se presente nas amostras em forma de SiO_2 , que é de difícil dissolução e sua determinação por diferentes técnicas analíticas

pode ser prejudicada: por GFAAS, ocorre a formação de compostos voláteis, como SiO ou a formação de carbeto de silício (SiC), o que requer o uso de modificadores químicos para evitar prejuízos na exatidão das medidas; em FAAS, a formação de moléculas diatômicas, como PO, CS ou NO devido à composição da chama e a composição da amostra ou ainda, a presença de elementos como V, Co, Fe ou W em concentrações elevadas, podem causar interferências espectrais, comprometendo a exatidão da análise e além disso, sua natureza refratária, requer o uso de chamas mais redutoras, como a mistura ar-acetileno/óxido nitroso, para que a atomização do Si seja eficiente.⁹⁶ Esses fatos, aliados às dificuldades de manipulação do HF (que requer na maior parte das vezes o emprego do H₃BO₃ para mascarar os fluoretos e evitar ataques às superfícies vítreas como tochas e nebulizadores, por exemplo, havendo um comprometimento na exatidão das medidas devido aos elevados valores dos brancos)⁹, tem favorecido a retomada pela proposição de novos métodos analíticos para determinação de Si em diferentes matrizes, por distintos grupos de pesquisa nacionais e internacionais. Outro aspecto que dificulta o desenvolvimento de métodos para determinação de Si é a ausência de materiais de referência certificados (CRM), com valores certificados para Si.

Diante dessa tendência e de outros estudos realizados nessa temática^{97,98}, BARROS et al.⁹⁹ desenvolveram um método analítico para determinação de Si em plantas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Esses autores evitaram o uso de HF e propuseram um preparo de amostras em meio ácido (HNO₃ diluído) e básico (NaOH) empregando radiação micro-ondas. Um estudo comparativo foi realizado utilizando fluorescência de raio-X com micro-energia dispersiva (μ ED-XRF) e verificou-se, utilizando um teste-t, que os resultados obtidos foram concordantes a um nível de 95% de confiança. O método desenvolvido foi aplicado também para a determinação de Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, S e Zn em diferentes CRMs de tecido vegetal e para análise de amostras de cana de açúcar, milho, soja e alfafa. Esse trabalho abre caminho para o desenvolvimento de novos métodos analíticos utilizando essa mesma estratégia de preparo de amostras, que elimina a necessidade do uso de HF na dissolução de amostras para determinação de Si, comumente reportada na literatura.^{100,101}

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) é uma técnica alternativa e de baixo custo para determinação de Si, uma vez que o N₂ que sustenta o plasma é obtido a partir de sua separação do ar

atmosférico por meio de um gerador de N₂ conectado a um compressor de ar. Além disso, o plasma de N₂, que opera a uma temperatura de, aproximadamente, 5000 K, possui energia superior àquela proveniente da chama composta pela mistura ar-acetileno/óxido nítrico, o que faz com que essa técnica seja uma ótima alternativa para determinação de Si. Dessa forma, AMAIS et al.³² propuseram, pela primeira vez, a determinação de Si por MIP OES em amostras de óleo diesel e biodiesel. Os autores diluíram as amostras em etanol e determinaram Si com rapidez, exatidão e livre de interferências e/ou efeitos de matriz.

Considerando a eficiência do procedimento de preparo de amostra proposto por BARROS et al.⁹⁹ para disponibilizar Si em solução sem o uso de HF, empregando meios ácido e básico, bem como as vantagens associadas ao uso do MIP OES para a determinação de Si, reportadas por AMAIS et al.³², um novo método analítico para a determinação de Si em amostras de fertilizante foi proposto nesse subcapítulo. Aspectos relacionados à introdução de soluções contendo elevadas concentrações de Na (que é um elemento facilmente ionizável - EIE) no plasma de N₂ foram observados e uma estratégia visando eliminar possíveis efeitos de matriz durante a determinação de Si por MIP OES foi avaliada.

1.2.2 Objetivos

Avaliar o emprego do procedimento de preparo de amostras, empregando os meios ácido e básico para disponibilizar Si em solução, visando sua determinação por MIP OES em amostras de fertilizantes. A adição de ar no plasma de N₂ foi avaliada como estratégia para minimizar efeitos de matriz causados pela presença de Na nas soluções, durante a determinação de Si por MIP OES e que possam comprometer a exatidão do método analítico proposto.

1.2.3 Experimental

Instrumentação

O MIP OES equipado com gerador de N₂ e bomba peristáltica de 5 canais usado em todos os experimentos é o mesmo descrito no subcapítulo 1.1. Esse equipamento possui um módulo de controle de gás externo (EGCM), que injeta ar atmosférico no sistema óptico e no plasma e, dessa forma, previne a deposição de

Capítulo 1 – 1.2

carbono no sistema óptico e no tubo injetor da tocha, contribuindo para a estabilização do plasma e diminuição do sinal de fundo quando amostras orgânicas são analisadas. As medidas foram realizadas sem EGCM (modo convencional) e com EGCM (com um fluxo de 1,0 L min⁻¹, modo alto), para que a influência do ar no plasma de N₂, submetido à presença de Na, fosse avaliada. Na Tabela 1.2.1 são apresentadas as condições operacionais e também os comprimentos de onda selecionados. Um forno micro-ondas com cavidade, Speed Wave Four (Berghof Analytik, Chemnitz, Alemanha) foi utilizado para a digestão das amostras. A fluorescência de raios-X por energia dispersiva, ED-XRF (Rany 720, Shimatzu), com fonte de Rh e a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, ICP OES, (iCAP 6000, Thermo Fisher Scientific, EUA) na configuração radial, foram usadas para obtenção dos valores de referência.

Tabela 1.2.1 Condições operacionais para a determinação de Si em fertilizantes por MIP OES.

Parâmetros instrumentais	Condições de operação
Frequência micro-ondas (MHz)	2450
Potência das micro-ondas aplicada (kW)	1,0
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,35 (com EGCM)
	0,50 (sem EGCM)
Posição de visualização do plasma	-10 (com EGCM)
	0 (sem EGCM)
Correção do sinal de fundo	Auto
Tempo de integração (s)	3
Nebulizador	Mira mist
Câmara de nebulização	Ciclônica
Analito	Comprimentos de onda (nm)
Si	250,690 (I); 251, 611 (I) e 288,158 (I)

Reagentes, soluções padrão e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água desionizada (com resistividade > 18,2 MΩ cm) obtida a partir do sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Para a digestão das amostras de fertilizantes, HNO₃ (Synth, Diadema, SP, Brasil) foi previamente purificado usando um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição (Milestone, Sorisole, Itália) e também foi

Capítulo 1 – 1.2

utilizado H_2O_2 30 % (m m⁻¹) e NaOH, PA-ACS (Synth), Soluções padrão foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ Si (Fluka, Buchs St, Gallen, Suíça) no mesmo meio ácido e alcalino no qual as digestões foram feitas. O sal metassilicato de sódio pentahidratado PA ($\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foi usado no experimento de adição de analito para determinação de Si nas amostras de fertilizantes por análise direta e ED-XRF.

As amostras de fertilizantes analisadas (fertilizante 1F- uma mistura de minerais, fertilizante 2F - um fertilizante organomineral e fertilizante 3F - um fertilizante orgânico, proveniente do resíduo sólido de uma estação de tratamento de esgoto) foram cedidas pelo LANAGRO e Instituto Agrônomo de Campinas (IAC, Campinas, SP, Brasil).

Preparo de amostras

O procedimento de preparo de amostras foi o mesmo descrito por BARROS et al.⁹⁹. Aproximadamente 0,1 g de amostras de fertilizantes foram pesados e a digestão foi realizada em 2 etapas: primeiro, 5 mL de HNO_3 1,5 mol L⁻¹ e 5 mL de H_2O_2 30 % (m m⁻¹) foram adicionados às amostras e a mistura foi submetida ao programa de aquecimento 1 (1 - 5 min até alcançar 120 °C; 2 - 5 min a 120 °C; 3 - 5 min até alcançar 160 °C; 4 - 5 min a 160 °C; 5 - 3 min até alcançar 230 °C; e 6 - 5 min a 230 °C). Após a finalização do programa 1, esperou-se o resfriamento dos frascos e, em seguida, 5 mL de NaOH 1,5 mol L⁻¹ foi adicionado à mistura, que foi submetido ao programa de aquecimento 2 (1 - 5 min até alcançar 150 °C; 2 - 5 min a 150 °C; 3 - 5 min até alcançar 230 °C; 4 - 10 min a 230°C). A potência utilizada nos dois programas de aquecimento é de 1305 W. Após o término desse programa de aquecimento, 750 µL de HNO_3 14 mol L⁻¹ foram adicionados em cada frasco e, em seguida, o volume foi completado para 50 mL com água desionizada. Essas soluções foram diluídas 10 vezes antes da análise. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

Análise de fertilizantes por ED-XRF e por ICP OES

Pesou-se, aproximadamente, 1 g das amostras de fertilizantes e, misturou-se a cada uma delas, massas crescentes do sal metassilicato de sódio pentahidratado (0,444 g e 0,888 g). A amostra e o sal foram homogeneizados com auxílio de um almofariz e pistilo de ágata. Posteriormente, cada uma dessas misturas

foi depositada em uma cubeta cujo um dos lados estava envolto por um filme fino de polipropileno; após adição da mistura, o outro lado também foi coberto com o filme de polipropileno para evitar espalhamento da amostra durante o vácuo. O tempo de integração para a realização das medidas foi de 250 s.

Para as medidas realizadas por ICP OES, na configuração radial, utilizou-se as mesmas soluções preparadas a partir do procedimento de preparo de amostras descrito no item anterior e que também foram analisadas por MIP OES.

1.2.4 Resultados e discussão

Amostras de fertilizantes minerais comumente possuem concentrações elevadas de Na em sua composição e por isso a determinação de elementos com energia de ionização relativamente alta (8,15 eV, aproximadamente) como Si pode ser comprometida quando técnicas com fonte de plasma, como a MIP OES, que opera com N₂ como gás do plasma, o que o torna menos energético, é utilizada. O uso de bases fortes no preparo de amostras, como NaOH, por exemplo, é reportado para dissolução do SiO₂ em solução e posterior determinação de Si por técnicas espectroanalíticas que empregam sistema de introdução de amostra com nebulização pneumática. Contudo, altas concentrações de Na em solução podem levar à interferências não espectrais que prejudicam a exatidão da análise.^{99,102}

O efeito do Na sob o sinal analítico do Si foi avaliado para soluções contendo 1,5 mg L⁻¹ de Si em 1, 10, 100, 500 e 1000 mg L⁻¹ de Na e as determinações foram realizadas por MIP OES (considerando que nos digeridos, a concentração de Na é de, aproximadamente, 300 mg L⁻¹). Na Figura 1.2.1 pode ser observado que o aumento da concentração de Na, até 100 mg L⁻¹, não causa efeitos significativos na determinação de Si (recuperações entre 89 e 91 %) por MIP OES, mas a partir de 500 mg L⁻¹ de Na, erros significativos podem ser observados (recuperações de 81 e 63 %), deixando evidente a influência do efeito de matriz sob o sinal analítico para o Si.

A adição de gases em plasmas tem sido reportada na literatura com o intuito de melhorar a robustez frente à análise de amostras complexas, que possuem em sua composição elementos que podem causar efeitos de matriz e prejudicar a exatidão dos resultados.^{103,104} Nesse sentido, a adição de ar ao plasma de N₂, por meio do EGCM, foi avaliada como estratégia para minimizar os efeitos da presença do Na em altas concentrações sob o sinal analítico do Si. Quando as determinações foram realizadas com adição de ar no plasma de N₂, não houve variações

Capítulo 1 – 1.2

significativas na determinação de Si (recuperações entre 92 a 96 % foram obtidas). Observou-se uma variação negativa do sinal analítico de Si apenas para a solução contendo 1000 mg L⁻¹ de Na, mas mesmo assim, uma recuperação de 80 %, em relação à concentração do analito adicionado foi obtida, o que mostra que a adição de de ar no plasma de N₂ diminui o efeito de matriz causado pela presença dos íons Na no plasma.

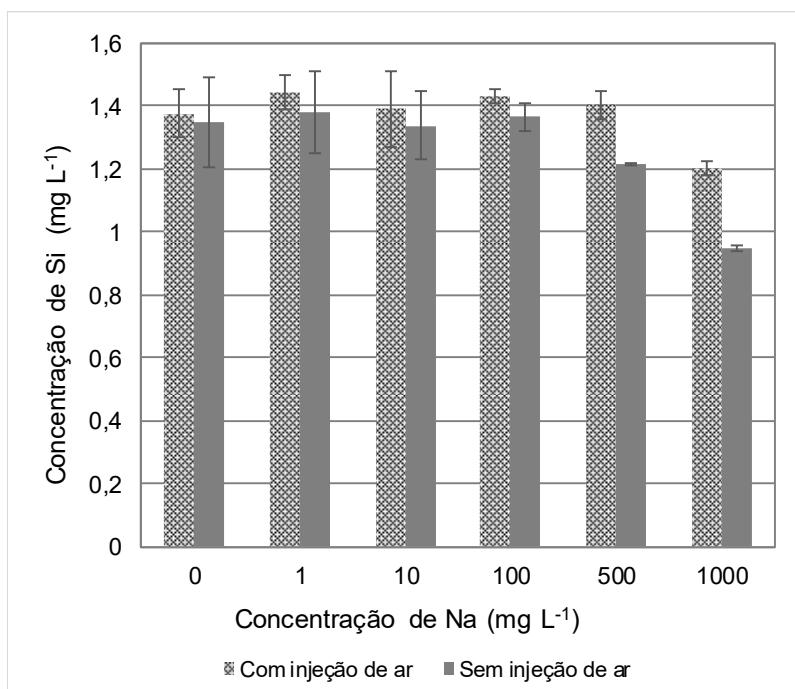


Figura 1.2.1 Efeito da concentração de Na (0, 1, 10, 100, 500 e 1000 mg L⁻¹) sobre a determinação de Si (1,5 mg L⁻¹) por MIP OES com e sem injeção de ar.

Silício foi determinado por MIP OES nas amostras de fertilizantes (o 1F é composto por uma mistura de sais minerais, o 2F é um fertilizante organomineral e o 3F é um fertilizante orgânico) e as concentrações determinadas são apresentadas na Tabela 1.2.2. Como o material de referência certificado (CRM, NIST 695) de fertilizantes não possui o valor certificado para Si, a exatidão do método desenvolvido foi avaliada a partir da comparação entre métodos.¹⁰⁵ Comparou-se as concentrações obtidas por MIP OES (sem e com adição de ar no plasma de N₂) e as concentrações obtidas por ICP OES, utilizando os mesmos digeridos de fertilizantes; comparou-se também as concentrações obtidas por MIP OES (sem e com adição de ar no plasma N₂) com as concentrações obtidas por ED-XRF.

Tabela 1.2.2 Determinação de Si em fertilizantes (média \pm desvio-padrão; n =3) por MIP OES sem e com adição de ar no plasma de N₂, por ICP OES e por ED-XRF (sendo os dois últimos, métodos de referência).

Amostras	MIP OES (g kg ⁻¹)		ICP OES (g kg ⁻¹)	ED-XRF (g kg ⁻¹)
	Sem adição de ar	Com adição de ar*		
Fertilizante 1F	6,6 \pm 0,9	7,4 \pm 0,2	7,5 \pm 0,1	7,4 \pm 0,2
Fertilizante 2F	11 \pm 1	13 \pm 1	13 \pm 2	-
Fertilizante 3F	36 \pm 7	42 \pm 13	41 \pm 8	-

* EGCM (com fluxo de 1,0 L min⁻¹, no modo alto).

Entre as concentrações obtidas por MIP OES (sem e com adição de ar), ICP OES (método de referência) e ED-XRF (método de referência) para o fertilizante 1F não há diferença estatística, com um nível de 95 % de confiança. Considerando essa mesma amostra, ao comparar as determinações feitas por MIP OES e por ICP OES, recuperações de 89 e 102 % foram observadas para as medidas sem e com adição de ar no plasma de N₂, respectivamente. Esse mesmo comportamento é apresentado quando comparações são feitas entre as determinações por MIP OES e ED-XRF, nas quais as recuperações variaram de 88 a 100% (sem e com adição de ar no plasma de N₂), respectivamente.

Para o fertilizante 2F, as concentrações obtidas por MIP OES e por ICP OES (método de referência) não apresentam diferença estatística com um nível de 95 % de confiança. Ao comparar as determinações realizadas por MIP OES e ICP OES, também foi observada uma melhora na exatidão quando o ar é adicionado no plasma (recuperação de 95 %, contra 80 % para medidas realizadas sem adição de ar no plasma de N₂). Esse mesmo comportamento foi observado ao comparar as concentrações de Si determinadas por MIP OES e ICP OES no fertilizante 3F (recuperação de 97 % para as determinações realizadas com adição de ar no plasma, contra 87 % sem adição de ar).

Os resultados para a determinação de Si por ED-XRF nos fertilizantes 2F e 3F apresentaram problemas quanto à sobreposição de espectros, não sendo possível utilizá-los. Apesar disso, as recuperações obtidas pela comparação entre métodos, realizada para o fertilizante 1F (MIP OES x ICP OES x ED-XRF) e pela comparação realizada para os fertilizantes 2F e 3F (MIP OES x ICP OES) evidenciam

que a adição de ar no plasma de N_2 melhora a exatidão das determinações de Si feitas por MIP OES.

O efeito da adição de ar no plasma não é uma estratégia desconhecida. A adição de diferentes gases no plasma (de Ar, N_2 e He, por exemplo) tem sido reportada na literatura com o objetivo de melhorar algumas propriedades, como temperatura, mecanismos de excitação e ocorrência de reações químicas que minimizarão efeitos causados pela matriz no plasma e favorecerão a determinação do analito livre de efeitos de matriz.^{104,106} A adição de ar no plasma de N_2 a partir do EGCM, também pode ser usada com o mesmo intuito, uma vez que o plasma de N_2 é menos energético e os efeitos de matriz durante a determinação elementar podem ser mais pronunciados, sendo necessário o uso de estratégias para eliminá-los, assegurando a exatidão dos resultados.

Os EIEs como o Na, presentes na composição das amostras de fertilizantes e também devido ao uso de NaOH na etapa de preparo de amostras, podem causar a diminuição do sinal analítico durante a determinação do Si por MIP OES. A presença de Na no plasma (principalmente em concentrações elevadas) aumenta a densidade eletrônica, promove o deslocamento do equilíbrio e a diminuição da temperatura do plasma, temperatura essa necessária para que ocorram os processos de excitação e ionização do analito.²⁷ Esse efeito leva à supressão do sinal analítico, principalmente se o analito a ser determinado possuir alta energia de ionização.^{107,108}

O plasma em questão é um plasma de N_2 , menos energético e mais suscetível aos efeitos de matriz. Uma hipótese para explicar a melhora na recuperação dos analitos é que quando a densidade eletrônica no plasma aumenta devido à ionização do Na, os equilíbrios simultâneos que ocorrem no plasma seriam deslocados, afetando os processos de atomização, excitação e ionização. De acordo com ARAI et al.¹⁰⁹, quando O_2 é adicionado no plasma de N_2 , as suas moléculas são dissociadas devido a diversas colisões entre elas, o que faz com que o plasma adquira uma atmosfera fortemente oxidante, causando um deslocamento da ionização do Cr a partir da espécie iônica para a espécie atômica, aumentando a intensidade de emissão da linha atômica do Cr, até então diminuída pela alteração do equilíbrio do plasma. Esse mesmo raciocínio pode ser usado para explicar o que houve durante a determinação de Si por MIP OES após a adição de ar no plasma de N_2 . Quando ar é adicionado ao plasma, o oxigênio presente na composição do ar atmosférico colide

com as espécies de N_2 (moléculas de N_2 excitada, N_2^* , por exemplo) do plasma, formando radicais de O que contribuem para oxidar o plasma e para reestabelecer o equilíbrio químico, minimizando os efeitos de matriz e melhorando a exatidão dos resultados.

O limite de detecção para a determinação de Si por MIP OES com adição de ar no plasma de N_2 foi calculado considerando o sinal de fundo (BEC) e o desvio-padrão relativo (RSD) de 10 medidas da solução do branco, como descrito no capítulo anterior. Obteve-se um LOD de $0,40 \text{ g kg}^{-1}$ Si para o método proposto. Sem adição de ar esse valor foi 10 vezes menor ($0,04 \text{ g kg}^{-1}$). Esse efeito foi reportado por Makonnen e Beauchemin¹⁰⁶ que, após adição de N_2 no plasma de Ar (em um ICP-MS), verificaram o aumento dos limites de detecção de alguns elementos e Montaser et al.¹¹⁰ e Beauchemin e Craig¹¹¹ reportaram ainda o aumento do sinal de fundo causado pela adição de gases no plasma, ocasionando perda de sensibilidade, o que também ocorreu para a adição de ar no plasma de N_2 , mas sem prejuízos para a determinação de Si por MIP OES nas amostras de fertilizantes.

1.2.5 Conclusões parciais

O procedimento de digestão de fertilizantes utilizando ácido HNO_3 diluído, NaOH e radiação micro-ondas foi efetivo para a disponibilização do Si em solução e sua posterior determinação por MIP OES. A influência de diferentes concentrações de Na sob o sinal analítico foi avaliada e constatou-se que após 100 mg L^{-1} Na, o sinal analítico diminuiu, o que indica um efeito de matriz. Ao utilizar a adição de ar no plasma de N_2 , o sinal analítico para Si não sofreu alterações significativas, indicando que os efeitos causados pela presença de Na foram minimizados.

A determinação de Si foi realizada nas amostras de fertilizantes digeridas por MIP OES sem e com adição de ar e essas concentrações foram comparadas com as concentrações obtidas a partir de um método de referência, para avaliar a exatidão do método proposto. Observou-se melhora na exatidão das medidas, com recuperações mais satisfatórias obtidas quando a adição de ar foi utilizada no plasma de N_2 , contribuindo para diminuição dos efeitos de matriz causados pela presença de EIEs em soluções analisadas por MIP OES em um plasma menos energético.

Subcapítulo 1.3

**Calibração por múltiplas energias (MEC)
como estratégia para determinação de As,
Ba, Cd, Cr e Pb em fertilizantes por
espectrometria de emissão óptica com
plasma induzido por micro-ondas**

1.3.1 Introdução

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) tem sido reportada na literatura como uma das técnicas analíticas que podem ser empregadas para determinação de elementos contaminantes em amostras de fertilizantes.^{21,22} Entretanto a baixa temperatura (cerca de 5000 K) e potência (1 kW) nas quais opera o plasma de nitrogênio podem favorecer a ocorrência de efeitos de matriz que afetam a exatidão das medidas, comprometendo a análise de amostras complexas, como as amostras de fertilizantes.

Para minimizar os possíveis efeitos de matriz durante análises por MIP OES, diferentes procedimentos são reportados na literatura. KARLSSON et al.³³ utilizaram La, Lu e Y como padrões internos e o CsNO₃ como supressor de ionização na determinação de Ca, K, Mg, Na, Al, Fe, Mn, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, e Zn por MIP OES em amostras de plantas digeridas empregando ácido nítrico e radiação micro-ondas. Os resultados obtidos são comparáveis com as determinações realizadas por ICP-MS. Para os autores, além do uso de IS e de supressores de ionização, o sucesso da análise também está relacionado com a seleção dos comprimentos de onda e por isso, segundo eles, linhas atômicas devem ser utilizadas.

GONÇALVES et al.¹¹² propuseram um método analítico utilizando uma diferente estratégia de calibração, conhecida como análise por diluição de padrão (SDA) que combina os métodos de adição de analito (SA) e padronização interna (IS) para a determinação de Al, Co, Cr, Cu, Mn Ni e Zn por MIP OES em amostras de café, chá verde, bebida energética, cerveja e cachaça, diluídas com HNO₃ 1 % (v v⁻¹). Segundo os autores, o método com capacidade de compatibilização de matriz é rápido, simples, fácil de implementação na rotina laboratorial e produz resultados comparáveis ou superiores aos tradicionais métodos de calibração (calibração externa - EC, IS e SA).

LOWERY et al.³⁸ avaliaram o emprego de transições eletrônicas moleculares de espécies presentes no plasma de N₂, como N₂⁺ e OH, por exemplo, para correção do sinal analítico na determinação de Ca, K, Mg e Na por MIP OES em amostras de biodiesel diluídas em 1-propanol. Os comprimentos de onda 391,470 nm e 308,958 nm referentes à Nb e Tb, respectivamente, foram utilizados para monitorar as espécies moleculares N₂⁺ e OH. A correção de sinal foi avaliada em função da razão sinal analítico/sinal molecular e da multiplicação do sinal analítico pelo sinal

molecular, sendo o sinal molecular os sinais para N_2^+ e OH, separadamente. Os autores descreveram que o método desenvolvido é simples, rápido e produz resultados mais exatos para análise de biodiesel do que quando comparado ao tradicional método de calibração, EC.

Efeitos de matriz também foram corrigidos usando uma nova estratégia de calibração, conhecida como calibração por múltiplas energias (MEC), desenvolvida por VIRGILIO et al.⁴². Nesse trabalho, os autores propuseram a determinação de Cr, Cu e Ni por MIP OES em amostras de chá verde, refrigerantes e água de riacho e de torneira usando MEC como estratégia de calibração simples, eficiente e exata, MEC tem capacidade de compatibilização de matriz e se baseia no preparo e análise de duas soluções: solução 1, composta de 50 % (v v⁻¹) da amostra e 50 % (v v⁻¹) da solução padrão contendo os analitos e solução 2, composta de 50 % (v v⁻¹) da amostra e 50 % (v v⁻¹) da solução do branco. Os dados experimentais foram obtidos a partir do monitoramento dos sinais analíticos em diversos comprimentos de onda previamente selecionados para cada analito, de modo que uma curva analítica de calibração é gerada, considerando os sinais analíticos obtidos a partir da análise da solução 1 no eixo x e no eixo y, os sinais analíticos obtidos na análise da solução 2. Os autores também compararam os resultados obtidos nesse método de calibração com os outros métodos tradicionais (EC, SA e IS) e concluíram que o MEC é um método alternativo, simples e eficiente de calibração, uma vez que elimina os efeitos de matriz em análises de amostras complexas com elevada frequência analítica.

A determinação de contaminantes, principalmente de As, Cd e Pb por MIP OES não é uma tarefa trivial porque esses elementos possuem energias de ionização elevadas (9,78, 8,99 e 7,40 eV, respectivamente) e costumam estar presentes em baixas concentrações nas amostras analisadas, dificultando sua determinação. Fertilizantes contêm em sua composição outros elementos em elevadas concentrações, que podem causar inúmeros efeitos de matriz durante a análise, por isso a determinação de elementos presentes em baixas concentrações por MIP OES pode requerer estratégias que melhorem a sensibilidade da técnica ou que diminuam significativamente a influência da matriz no plasma de N_2 .

1.3.2 Objetivo

Considerando a complexidade das amostras de fertilizantes e a baixa temperatura do plasma de N_2 , o objetivo desse subcapítulo foi avaliar o potencial da

MEC como estratégia de calibração para minimizar os efeitos de matriz na determinação de As, Ba, Cd, Cr e Pb em fertilizantes minerais por MIP OES. Os resultados obtidos foram comparados com os tradicionais métodos de calibração (EC e SA).

1.3.3 Experimental

Instrumentação

O MIP OES equipado com gerador de N₂ e bomba peristáltica de 5 canais usado em todos os experimentos é o mesmo descrito no subcapítulo 1.1. Na Tabela 1.3.1 são apresentadas as condições operacionais e também os comprimentos de onda selecionados para cada analito. Um forno micro-ondas com cavidade, Ethos 1 (Milestone, Sorisole, Itália) foi utilizado para a digestão das amostras.

Tabela 1.3.1 Condições operacionais para a determinação de As, Ba, Cd, Cr e Pb em fertilizantes minerais por MIP OES.

Parâmetros instrumentais	Condições de operação
Frequência micro-ondas (MHz)	2450
Potência das micro-ondas aplicada (kW)	1,0
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,0 (para todos os analitos)
Posição de visualização do plasma	20 (para todos os analitos)
Correção do sinal de fundo	Auto
Tempo de integração (s)	3
Nebulizador	Mira mist
Câmara de nebulização	Ciclônica
Analitos	Comprimentos de onda (nm)
As	188,979; 193,695; 228,812; 274,500 e 286,044
Ba	230,425; 233,527; 489,993; 553,548; 585,368; 614,171; 649,690; 705,994 e 728,030
Cd	241,439; 226,502; 228,802; 496,992 e 508,582
Cr	283,563; 357,868; 359,348; 360,532; 425,433; 427,480; 435,177; 520,604; 520,844 e 540,979
Pb	217,000; 261,417; 283,305; 363,957; 368,346 e 405,781

Reagentes, soluções padrão e amostras

As soluções foram preparadas utilizando água desionizada (com resistividade > 18,2 MΩ cm) obtida a partir do sistema de purificação de água Milli-Q

(Millipore, Bedford, MA, EUA). Para a digestão das amostras de fertilizantes, foi empregado HNO_3 (Synth, Diadema, SP, Brasil) foi previamente purificado usando um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição, modelo BSB939-IR (Berghof, Eningen, Alemanha) e H_2O_2 30% (m m⁻¹) (Synth). Soluções padrão foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de As, Ba, Cd, Cr and Pb (Fluka, Buchs St, Gallen, Suíça) em HNO_3 1% (v v⁻¹) para obter as soluções analíticas de calibração utilizadas nos experimentos de EC e nos experimentos de adição e recuperação de analitos realizados para avaliar a exatidão do método desenvolvido para o Cd.

As amostras de fertilizantes minerais foram cedidas pelo LANAGRO (Goiás, Brasil): fertilizante 1, contém Ca, S, B, Mn, Zn e contaminantes; fertilizante 2, contém S, Zn e contaminantes e fertilizante 3, contém Ca, Mg, Mn, Zn, Si e contaminantes. O material de referência certificado “*trace elements in multi-nutrient fertilizer*” (CRM 695, NIST, Gaithersburg, MD, EUA) foi usado para avaliar a exatidão do método desenvolvido.

Preparo de amostras

Aproximadamente 0,5 g de amostras de fertilizantes minerais e do CRM NIST 695 foram pesados e 6,0 mL de HNO_3 7,0 mol L⁻¹ e 2,0 mL de H_2O_2 30 % (m m⁻¹) foram adicionados às amostras e também ao CRM. O seguinte programa de aquecimento foi utilizado: uma rampa de 20 min a 200 °C, um patamar de 20 min a 200 °C (ambas as etapas em 1000 W) e 10 min de ventilação. Depois do resfriamento, os volumes dos digeridos foram ajustados para 50 mL com água desionizada. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

Preparo das soluções para experimentos usando a estratégia MEC

Os experimentos usando a estratégia MEC foram realizados a partir do preparo de duas soluções na proporção 50:50. A solução 1 é composta de 50 % (v v⁻¹) do digerido do CRM NIST 695 ou das amostras de fertilizantes minerais e 50 % (v v⁻¹) de uma solução contendo As, Ba, Cd, Cr e Pb em diferentes concentrações para cada analito, $C_{\text{padrão}}$ (essas concentrações foram cerca de, aproximadamente, duas vezes maior a concentração dos analitos no digerido do CRM/amostras). A solução 2 é composta de 50 % (v v⁻¹) do digerido do CRM NIST 695 ou das amostras de

fertilizantes minerais e 50 % (v v⁻¹) de uma solução do branco analítico. A curva analítica de calibração é construída para cada analito, a partir dos sinais analíticos obtidos para todos os comprimentos de onda previamente selecionados e livres de interferências espectrais, de modo que os sinais analíticos obtidos pela solução 1 são plotados no eixo x e os sinais analíticos obtidos pela solução 2 são plotados no eixo y. As concentrações obtidas a partir da MEC podem ser calculadas a partir da seguinte equação⁴²:

$$C_{MEC} = \frac{(Coef, angular da curva C_{padrão})}{(1 - Coef, angular da curva)}$$

1.3.4 Resultados e discussão

As soluções 1 e 2 foram analisadas e As, Ba, Cd, Cr e Pb foram determinados nos comprimentos de onda selecionados para cada analito. Esses comprimentos de onda foram selecionados de acordo com a sensibilidade e ausência de interferências espectrais. Na Figura 1.3.1 podem ser observadas as curvas de calibração obtidas usando MEC para a determinação de As, Ba, Cr e Pb no CRM NIST 695 para avaliar a exatidão do método. As curvas analíticas de calibração de As e Pb apresentam poucos pontos quando comparadas com as curvas de Ba e Cr. Para o As, isso é devido à baixa intensidade de muitos comprimentos de onda ou a presença de interferências espectrais e, no caso do Pb, somente oito comprimentos de onda estavam disponíveis para análise. Apesar disso, foram obtidos bons coeficientes de correlação para todos os analitos, os quais variaram de 0,9943 a 0,9994.

O CRM NIST 695 e as amostras de fertilizantes minerais têm elevadas concentrações de elementos facilmente ionizáveis (EIEs), como Na, K, Mg e Ca, incluindo um dos analitos aqui determinado, o Ba. Esses elementos aumentam densidade de elétrons no plasma, reduzem a temperatura de excitação e podem causar um deslocamento no equilíbrio do plasma suprimindo os sinais analíticos.³⁰ Nesse plasma menos energético, esses efeitos podem ser mais pronunciados e os processos de atomização e ionização de alguns analitos (os de difícil atomização e ionização, como As, Cd e Pb) podem ser prejudicados.

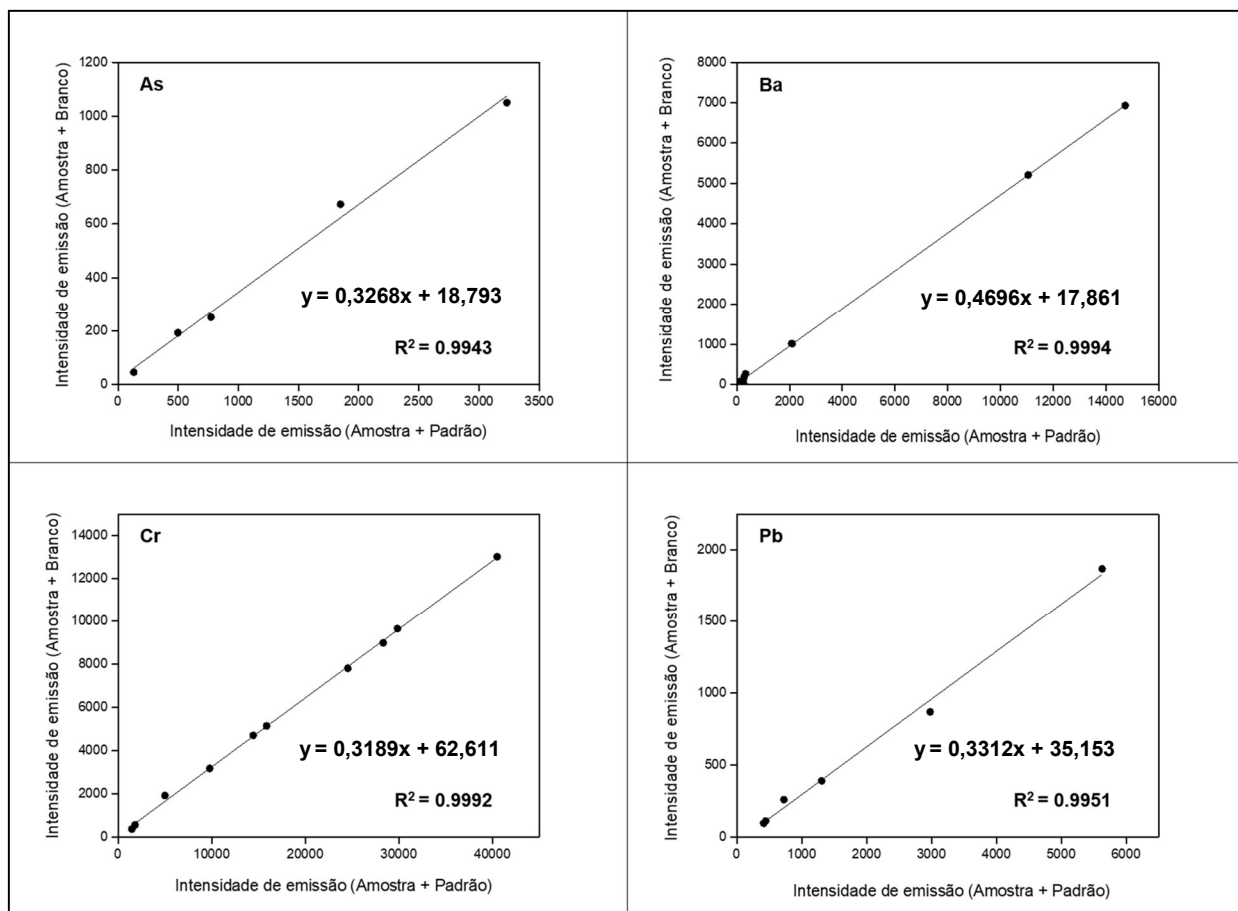


Figura 1.3.1 Curvas de calibração obtidas pelo emprego da estratégia MEC para determinação de As, Ba, Cr e Pb por MIP OES no CRM NIST 695.

Na Tabela 1.3.2, podem ser observadas as concentrações determinadas e as recuperações obtidas a partir dos diferentes métodos de calibração (EC, SA e MEC) para a determinação de As, Ba, Cd, Cr e Pb. As recuperações variaram de 46 a 107 % para EC, 75 a 156 % para SA e 96 a 101 % para MEC. O uso do MEC como estratégia de calibração melhorou a exatidão para todos os analitos (com exceção do Cd, que não foi possível determinar usando MEC no CRM NIST 695) e os desvios-padrão obtidos são adequados, o que sugere também adequada precisão para esses resultados. Por meio das recuperações obtidas (75 a 156 %), é possível observar que o método da adição de analito não foi efetivo para compensar efeitos de matriz para a determinação de As, Ba e Cd. Ellison et al.¹¹³ reportam dois efeitos de matriz negativos que podem ocorrer: os rotacionais, causados por concomitantes da matriz que afetam proporcionalmente o sinal analítico e que alteram o coeficiente angular da curva analítica de calibração e os efeitos translacionais, que são causados por um

Capítulo 1 – 1.3

sinal adicional proveniente dos concomitantes da matriz e que alteram o coeficiente angular e linear da curva analítica de calibração. O método da adição de analito corrige apenas o efeito rotacional, o que explica as recuperações não satisfatórias apresentadas anteriormente. Como descrito por VIRGILIO et al.⁴², a estratégia MEC é um método simples de compatibilização de matriz, com frequência analítica satisfatória e com similar ou superior desempenho quando comparada com o SA, que é um tradicional método de calibração.

Tabela 1.3.2 Determinação de As, Ba, Cd Cr e Pb em CRM NIST 695 (média ± desvio-padrão; n =3) por MIP OES usando EC, SA e MEC como métodos de calibração.

Elementos	Concentração certificada (mg kg ⁻¹)	EC		SA		MEC	
		Concentração determinada (mg kg ⁻¹)	Rec (%)	Concentração determinada (mg kg ⁻¹)	Rec (%)	Concentração determinada (mg kg ⁻¹)	Rec (%)
As	200 ± 5	211 ± 11	105	313 ± 10	156	198 ± 3	99
Ba	45 ± 1*	38 ± 0,8	84	54 ± 1,4	120	45 ± 3	101
Cd	16,9 ± 0,2	18 ± 0,5	107	13 ± 0,2	75	-	-
Cr	244 ± 6	233 ± 2	95	227 ± 2	93	234 ± 5	96
Pb	273 ± 17	285 ± 2	104	235 ± 8	86	267 ± 8	98

*Valor de referência obtido por ICP OES.

A determinação de Cd em CRM NIST 695 utilizando a estratégia MEC não foi possível devido à pobre correlação entre os pontos na curva de calibração analítica. Há somente sete comprimentos de onda disponíveis para determinação de Cd no software do MIP OES e alguns deles apresentam interferências espectrais ou são pouco intensos, o que afeta a sensibilidade. Isso pode prejudicar a precisão e exatidão durante o emprego da estratégia MEC para calibração, especialmente se a concentração do analito for baixa (como é o caso do Cd na solução preparada a partir do CRM NIST 695 (0,169 mg L⁻¹). Por isso, para avaliar a exatidão na determinação de Cd, foram realizados experimentos de adição e recuperação de analito, em um nível de concentração de 1,5 mg L⁻¹, nas amostras de fertilizantes e utilizando cinco comprimentos de onda para construção da curva analítica de calibração. As recuperações variaram de 92 a 105%.

Um teste-t *Student* foi aplicado em um nível de 95% de confiança e, na maioria dos casos, nenhuma diferença significativa foi observada entre os resultados obtidos por MEC e os valores de referência. Limites de detecção (LOD) foram calculados considerando 3 vezes o desvio-padrão de 10 concentrações obtidas a

Capítulo 1 – 1.3

partir da análise de duas soluções preparadas na proporção 50:50: solução 1, composta de HNO₃ 1% (v v⁻¹) e 5 mg L⁻¹ de As, Ba, Cd, Cr e Pb e solução 2, composta somente de HNO₃ 1% (v v⁻¹) (branco). Os valores calculados foram 0,87; 0,31; 0,09; 0,003 e 0,01 mg L⁻¹ (ou 87; 3,1; 9,3; 0,29 e 1,4 mg kg⁻¹ para As, Ba, Cd, Cr e Pb, respectivamente). A concentração de Cd no CRM NIST 695 está entre os valores de LOD e LOQ e por isso não foi possível determiná-la.

As amostras de fertilizantes foram analisadas usando a estratégia MEC de calibração e as concentrações de Ba, Cd, Cr e Pb são apresentadas na Tabela 1.3.3. As concentrações de As para as três amostras de fertilizantes estão abaixo do LOD. Em contraste, as concentrações de Cd nas amostras são 7, 10 e 19 vezes maiores do que as concentrações no CRM NIST 695. Embora as concentrações dos elementos nos fertilizantes minerais sejam consideradas elevadas (principalmente para Ba, Cr e Pb), ainda estão abaixo do limite máximo aceitável pela legislação brasileira (com exceção do Ba que não está incluso na legislação como elemento tóxico que deve ser monitorado).⁷

Tabela 1.3.3 Determinação de As, Ba, Cd Cr e Pb em amostras de fertilizantes minerais (média ± desvio-padrão; n =3) por MIP OES usando MEC como estratégia de calibração.

Elementos	Concentrações determinadas (mg kg ⁻¹)		
	Fertilizante 1	Fertilizante 2	Fertilizante 3
As	< LOD ^a	< LOD ^a	< LOD ^a
Ba	180 ± 1	342 ± 2	686 ± 5
Cd	127 ± 9	162 ± 0,2	187 ± 3
Cr	1129 ± 12	209 ± 1	3569 ± 23
Pb	3889 ± 72	5866 ± 91	3913 ± 56

*LOD As = 90 mg kg⁻¹

Dois importantes características da estratégia MEC devem ser consideradas para o sucesso dos resultados: a concentração dos analitos na amostra e também o valor do coeficiente de inclinação da curva de calibração. De acordo com VIRGILIO et al.¹¹⁴, o valor do coeficiente angular deve estar entre $0,1 \leq \text{coef, angular} \leq 0,9$ e, nesse caso, a concentração do analito na amostra não deve ser menor que duas vezes o limite de quantificação (LOQ), considerando a diluição da amostra na proporção 50:50 (v v⁻¹). Para amostras com concentrações desconhecidas dos analitos, pode ser considerada a razão entre os sinais, padrão/amostra (S1/S2), de

modo que o valor $S1/S2$ deve estar entre 1,1 e 10 para que o coeficiente angular esteja entre $0,1 \leq \text{coef, angular} \leq 0,9$.

1.3.5 Conclusões parciais

A estratégia MEC mostrou-se um efetivo método de calibração para análise de fertilizantes por MIP OES. A capacidade de compatibilização de matriz combinada com sua simplicidade e elevada frequência analítica (devido ao uso de apenas duas soluções para calibração) favoreceu a obtenção de resultados exatos e precisos, sem qualquer modificação instrumental. Uma ótima vantagem da estratégia MEC, comparada com os outros métodos de calibração, EC e SA, por exemplo, é a possibilidade de identificar interferências espectrais a partir da baixa correlação dos pontos da curva de calibração e poder excluí-los. Por outro lado, a estratégia MEC requer, no mínimo, três comprimentos de onda livres de interferências e com adequada sensibilidade para análises. Além disso, o sucesso do método depende da adequada seleção das concentrações dos analitos na solução 1, dos valores dos coeficientes angulares das curvas de calibração e também, da proporção entre amostra/solução padrão, amostra/solução contendo o branco brabusada no preparo das duas soluções.

Capítulo 2

Análise de fertilizantes por ICP-MS

**Avaliação da espectrometria de massas
com configuração tandem para
determinação de Cd, Sn e elementos do
grupo da platina**

2.1 Introdução

Platina (Pt), Paládio (Pd) e Ródio (Rh) são elementos pertencentes ao grupo da platina (PGEs), também conhecido como grupo dos metais preciosos e estão presentes em concentrações baixas na crosta terrestre. Entretanto, desde a década de 80, período em que a indústria automobilística passou a empregá-los como conversores catalíticos para minimizar a emissão de gases poluentes como CO e NO_x, esses elementos passaram a acumular-se no meio ambiente (no ar, na água, no solo, em sedimento e plantas). Ações associadas às indústrias de bijuterias e de drogas que combatem o câncer também contribuem para esse processo.^{115,116}

Além dos PGEs, elementos como Cd, Pb e Sn são potencialmente tóxicos, encontrados em baixas concentrações nos mais diversos tipos de amostras ambientais, provenientes das estruturas geológicas, mas principalmente decorrentes de atividades humanas, como a mineração, produção de fertilizantes minerais e orgânicos e a descarga de gases poluentes no ar atmosférico e de efluentes industriais em rios e oceanos, tornando-se uma ameaça para diversos ecossistemas, devido seu acúmulo no ambiente. Por isso, os resultados do monitoramento desses metais pode ser um indicador do impacto que as mais variadas atividades humanas exercem sobre o ambiente e a própria saúde humana.^{117,118}

A espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é uma importante ferramenta dentre as técnicas analíticas instrumentais, para determinação de elementos em nível traço, pois sua elevada sensibilidade, frequência analítica, capacidade de análises multielementares e isotópicas permitem sua aplicação em diferentes áreas como a geológica, petroquímica, alimentícia, biológica, farmacêutica e ambiental. No entanto, apesar dessas vantagens, o uso do ICP-MS para determinação de traços pode ser dificultada pela ocorrência de interferências espectrais, causadas por espécies de mesma razão massa/carga (m/z) presentes na amostra ou por íons poliatômicos formados na interface ou no plasma.^{50,119}

A determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh por ICP-MS é um exemplo de como os íons poliatômicos e espécies de mesma razão m/z podem comprometer a exatidão, para diferentes isótopos. Na Tabela 2.1, são apresentados os isótopos mais abundantes desses elementos e as respectivas espécies potencialmente interferentes. De acordo com Djingova et al.¹²⁰, a determinação de Pd em amostras de sedimento e materiais geológicos por ICP-MS é dificultada pela presença dos íons

Capítulo 2

interferentes, como SrO^+ , SrOH , YO^+ , ZrO^+ , ArCu^+ e Cd^+ , por isso esses autores propuseram um procedimento para separar o Pd a partir da matriz usando dietilditiocarbamato (DDTC) para complexar Pd (II) e a determinação do complexo Pd-DDTC foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao ICP-MS (HPLC-ICP-MS). Correções matemáticas foram necessárias para obtenção de resultados exatos visando à determinação de Pt e Rh.

Tabela 2.1 Isótopos mais abundantes para Cd, Sn, Pd, Pt e Rh e as principais espécies interferentes nas determinações por ICP-MS.

Isótopo	Abundância (%)	Interferência
$^{114}\text{Cd}^+$	28,7	$^{114}\text{Sn}^+$, $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$
$^{112}\text{Cd}^+$	24,1	$^{112}\text{Sn}^+$, $^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}_2^{16}\text{O}_2^+$, $^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Zr}^{18}\text{O}^+$, $^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Mo}^{18}\text{O}^+$, $^{95}\text{Mo}^{17}\text{O}^+$, $^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
$^{120}\text{Sn}^+$	32,6	$^{120}\text{Te}^+$, $^{104}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, $^{104}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$
$^{118}\text{Sn}^+$	24,2	$^{102}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, $^{102}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$, $^{100}\text{Mo}^{18}\text{O}^+$
$^{106}\text{Pd}^+$	27,3	$^{106}\text{Cd}^+$, $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{88}\text{Sr}^{18}\text{O}^+$, $^{89}\text{Y}^{17}\text{O}^+$
$^{108}\text{Pd}^+$	26,5	$^{108}\text{Cd}^+$, $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{91}\text{Zr}^{17}\text{O}^+$, $^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}^+$, $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
$^{195}\text{Pt}^+$	33,8	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{178}\text{Hf}^{17}\text{O}^+$, $^{177}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$
$^{194}\text{Pt}^+$	32,9	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{177}\text{Hf}^{17}\text{O}^+$, $^{176}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$, $^{176}\text{Yb}^{18}\text{O}^+$
$^{103}\text{Rh}^+$	100	$^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{86}\text{Sr}^{17}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$

Müller e Heumann¹²¹ desenvolveram um método analítico para determinação de Pt, Pd, Ru e Ir por diluição isotópica (ID) e ICP-MS. Nesse caso, os autores propuseram a separação dos analitos por cromatografia de troca iônica, após decomposição de amostras ambientais com água régia e alta pressão, com objetivo de evitar interferências ocasionadas pelos concomitantes presentes na matriz. Vanhaecke et al.¹²² determinaram Pt e Rh em amostras ambientais por análise direta e ETV-ICP-MS, de modo que as interferências espectrais foram minimizadas a partir da decomposição das amostras nas elevadas temperaturas de pirólise. Hsu et al.¹²³ também usaram o ETV-ICP-MS para determinação de Pd, Rh, Pt e Au em amostras de poeira de asfalto por amostragem ultrassônica de suspensão. Rauch et al.¹²⁴ investigaram o emprego de um nebulizador ultrassônico e de um ICP-MS de alta resolução (HR) para eliminar interferências espectrais causadas por íons poliatômicos na determinação de Pd, Pt e Rh em sedimentos.

Uma estratégia para superar as interferências isobáricas e poliatômicas que afetam a determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh é o emprego do ICP-MS/MS, isto é, um ICP-MS, com sistema octapolar de reação (ORS) localizado entre dois quadrupolos, Q1 e Q2, no qual Q1 pode ser usado como filtro de massa (modo MS/MS), controlando quais íons poderão entrar no ORS, sendo essa estratégia importante para minimizar o sinal de fundo e melhorar a exatidão dos resultados. As interferências espectrais podem ser minimizadas ao selecionar o modo MS/MS – *mass-shift* ou *on mass*. No modo MS/MS *mass-shift* analito pode ser determinado como produto de reação do analito com o gás pressurizado no ORS e, nesse caso, a razão m/z em Q2 será igual a $Q_1 +$ unidade de massa do gás. No modo MS/MS *on mass*, a mesma razão m/z é selecionada nos dois quadrupolos, ou seja, $Q_1 = Q_2$ e, dessa forma, as possíveis espécies interferentes que entram no ORS, reagem com o gás e formam novas espécies com razão m/z diferentes das que foram selecionadas em Q2. Dessa forma, elimina-se a interferência e o analito é determinado na sua massa original.⁵² Uma representação esquemática da determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh por ICP-MS/MS é apresentada na Figura 2.1.

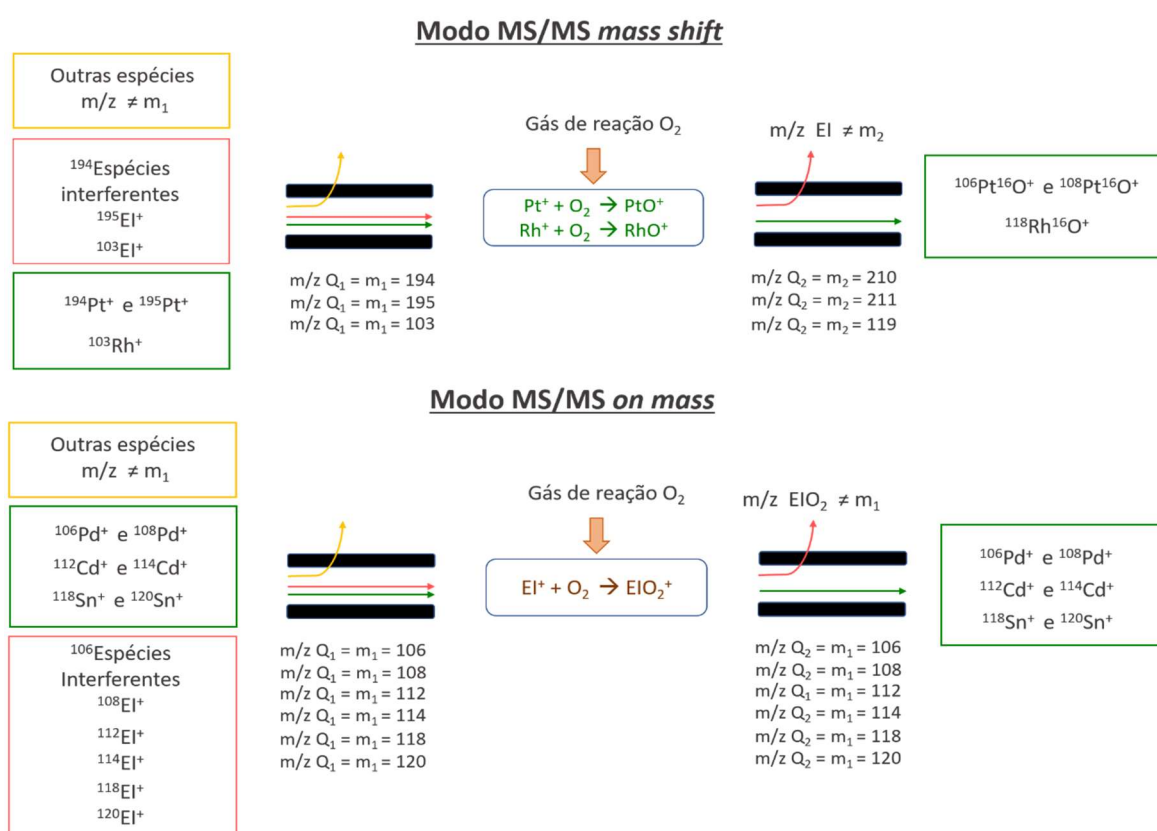


Figura 2.1 Representação esquemática para a determinação por ICP-MS de Pt e Rh usando o modo MS/MS *mass shift* e para a determinação de Cd, Pd e Sn usando o modo MS/MS *on mass*.

O emprego do ICP-MS/MS tem sido reportado em muitos trabalhos na literatura como ferramenta para eliminação de interferências espectrais em muitas aplicações. Machado et al.²³ propuseram um método analítico para determinação de As em insumos agrícolas com concentrações elevadas de elementos terras raras (REE). O emprego do modo MS/MS *mass-shift* eliminou as interferências causadas por $^{150}\text{Sm}^{2+}$ e $^{150}\text{Nd}^{2+}$ e As foi determinado com exatidão em amostras complexas. O desenvolvimento de novos métodos analíticos usando ICP-MS/MS para eliminação de interferências espectrais em amostras complexas, como são as amostras de fertilizantes, ainda é um desafio e, nesse sentido, espera-se que o modo MS/MS seja uma ferramenta importante na busca pela exatidão dos resultados em análises por ICP-MS.

2.2 Objetivos

Nesse capítulo, o objetivo foi determinar Cd, Sn, Pd, Pt e Rh por ICP-MS/MS em amostras fertilizante orgânico e fertilizante organomineral, visando avaliar a efetividade da configuração tandem na eliminação de interferências espectrais. Os modos *single*, MS/MS *on mass* e *mass-shift* (com oxigênio no ORS) serão avaliados quanto à sensibilidade, limites de detecção, precisão e exatidão.

2.3 Experimental

Instrumentação

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente, Agilent 8800 (Agilent Technologies, Japan) equipado com câmara de nebulização de duplo passo tipo Scott, com resfriador Peltier e nebulizador concêntrico. Os modos *single* e MS/MS (*mass-shift* e *on mass*), com adição de gás oxigênio (pureza $\geq 99,999\%$, Air Products, São Paulo, SP, Brasil) no sistema ORS foram utilizados e os parâmetros instrumentais e operacionais são apresentados na Tabela 2.2. Um forno micro-ondas com cavidade, Ethos 1 (Milestone, Sorisole, Itália) foi utilizado para a digestão das amostras.

Tabela 2.2 Condições operacionais para determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh por ICP-MS/MS.

Parâmetros	Condições operacionais (Agilent 8800)	
Potência de radiofrequência (kW)	1,55	
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	18	
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,8	
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,08	
Nebulizador	Concêntrico	
Câmara de nebulização	Tipo Scott – duplo passo	
Profundidade de amostragem (mm)	8	
Número de replicatas	3	
Modo de operação	Single	MS/MS
ORS	Sem gás	O ₂
Vazão de O ₂ (mL min ⁻¹)	0	0,30
Razão m/z selecionada – Q ₁	103 (Rh), 106, 108 (Pd), 112, 114 (Cd), 118, 120 (Sn), 194, 195 (Pt)	
Razão m/z selecionada – Q ₂	103 (Rh), 106, 108 (Pd), 112, 114 (Cd), 118, 120 (Sn), 194, 195 (Pt)	119 (Rh), 122, 124 (Pd), 128, 130 (Cd), 134, 136 (Sn), 210, 211 (Pt)

Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água desionizada (com resistividade > 18,2 MΩ cm) obtida a partir do sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Para a digestão das amostras de fertilizantes, o HNO₃ (Synth, Diadema, SP, Brasil) foi previamente purificado usando um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição, modelo BSB939-IR (Berghof, Eningen, Alemanha) e também foi utilizado H₂O₂ 30% (m m⁻¹) (Synth). Soluções padrão foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de Cd, Sn, Pd, Pt (Qhemis, São Paulo, Brasil) em HNO₃ 1,0 % (v v⁻¹).

As amostras de fertilizantes orgânico e organomineral (aqui denominadas FOrg e FOrgm) foram cedidas pelo Laboratório Nacional Agropecuário (LANAGRO, Goiás, Brasil) e pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC, Campinas, SP). A exatidão do método foi avaliada a partir de experimentos de adição e recuperação de analito.

Preparo de amostras

Aproximadamente 200 mg de cada amostra (FOrg e FOrgm) foram pesadas e 6 mL de HNO₃ 7 mol L⁻¹ e 2 mL de H₂O₂ 30 % (m m⁻¹) foram adicionados à amostras. O seguinte programa de aquecimento foi utilizado: uma rampa de 20 min a 200 °C, um patamar de 20 min a 200 °C (ambas as etapas em 1000 W) e 10 min de ventilação. Depois do resfriamento, os volumes dos digeridos foram ajustados para 50 mL com água desionizada. Os digeridos foram diluídos 4 vezes para assegurar que o teor de sólidos dissolvidos fosse menor que 0,1 % (m v⁻¹). Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

2.4 Resultados e Discussão

Desempenho analítico e avaliação da exatidão

Interferências espectrais podem afetar de modo crítico as determinações feitas por ICP-MS, principalmente quando elementos traço são determinados em matrizes complexas. Essas interferências são mais pronunciadas quando analisadores de quadrupolo de baixa resolução são utilizados e por isso nova instrumentação com arranjos sofisticados, como o ICP-MS/MS, são projetados comercialmente.

Experimentos de adição e recuperação de analito foram realizados em três níveis de concentração nas amostras de fertilizante para avaliar a exatidão do método nos modos *single quadrupolo*, *MS/MS on mass* e *MS/MS mass-shift* (Tabela 2.3). As recuperações obtidas no modo *single* variaram entre 65 e 208 % e 47 e 202 %, para ¹¹²Cd⁺ e ¹⁰⁶Pd⁺, respectivamente. São muitas as espécies poliatômicas que podem interferir nas razões *m/z* 112 e 106, como ¹¹²Sn⁺, ⁴⁰Ca₂¹⁶O₂⁺, ⁹⁶Ru¹⁶O⁺, ⁹⁴Zr¹⁸O⁺, ⁹⁶Zr¹⁶O⁺, ⁹⁴Mo¹⁸O⁺, ⁹⁵Mo¹⁷O⁺ e ⁹⁶Mo¹⁶O⁺ (no caso do ¹¹²Cd⁺) e ¹⁰⁶Cd⁺, ⁹⁰Zr¹⁶O⁺, ⁸⁸Sr¹⁸O⁺ e ⁸⁹Y¹⁷O⁺ (para ¹⁰⁶Pd⁺). Elas podem ser responsáveis por interferências espectrais que afetam a exatidão das medidas. Outras espécies interferentes, tais como ¹²⁰Te⁺, ¹⁰⁴Ru¹⁶O⁺ e ¹⁰⁴Pd¹⁶O⁺ (para ¹²⁰Sn⁺), ¹⁷⁹Hf¹⁶O⁺, ¹⁷⁸Hf¹⁷O⁺ e ¹⁷⁷Hf¹⁸O⁺ (para ¹⁹⁵Pt⁺) e ⁸⁷Sr¹⁶O⁺, ⁸⁶Sr¹⁷O⁺ e ⁴⁰Ar⁶³Cu⁺ (para ¹⁰³Rh⁺) também podem exercer efeito sobre a exatidão dos resultados e esses efeitos são perceptíveis nas recuperações obtidas para ¹²⁰Sn⁺, ¹⁹⁵Pt⁺ e ¹⁰³Rh⁺, que variaram entre 19-275, 89-172

e 93-179 %, respectivamente. Esses resultados são concordantes com aqueles obtidos por Djingova et al.¹²⁰ e Hsu et al.¹²³, para Pd, Pt e Rh, sem qualquer estratégia para eliminar interferências espectrais. Os autores enfatizaram em seus trabalhos a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos capazes de resolver esse problema.

Quando o modo MS/MS foi empregado utilizando oxigênio no ORS (com vazão de 0,30 mL min⁻¹), as recuperações para todos os analitos melhoraram consideravelmente, variando entre 86 e 95 % para Pt e 81 e 102 % Rh, ambos determinados a partir de seus óxidos no modo *mass-shift*. Cádmio, Pd e Sn foram determinados a partir de seus isótopos naturais, no modo *on mass*, e as recuperações variaram entre 87 e 89 %, 92 e 111 % e 103 e 113 %, respectivamente. A seleção da *m/z* 195 e 103 em Q₁ e o monitoramento das espécies ¹⁹⁵Pt¹⁶O⁺ e ¹⁰³Rh¹⁶O⁺ pelas *m/z* 211 e 119 em Q₂ permite a determinação com exatidão por dois motivos: 1) as espécies interferentes dos isótopos do analito livre (*m/z* 195 e 103) não são mais interferentes quando o produto de reação do analito é monitorado para fins quantitativos, e 2) as espécies concomitantes na amostra com *m/z* 211 e 119 não são selecionadas em Q₁. Por outro lado, Cd, Pd e Sn foram determinados a partir dos seus isótopos naturais, no modo *on mass*, e as recuperações variaram entre 80 e 113 %. Os melhores resultados obtidos para Cd, Pd e Sn sem a reação do analito no ORS podem estar relacionados com a baixa sensibilidade para determinação dos óxidos, como é reportado por Sugiyama e Nakano⁵⁶, que observaram a sensibilidade diminuir cerca de 183, 19 e 94 vezes ao monitorar CdO⁺, SnO⁺ e PdO⁺, possivelmente em decorrência de uma reação não preferencial (ou não espontânea) entre o analito e oxigênio.

Tabela 2.3 Resultados obtidos para experimentos de adição e recuperação de analito em amostras de fertilizantes (Orgm e Org) (média \pm desvio-padrão, n = 3) para determinação de Cd, Pd e Rh por ICP-MS/MS nos modos *single* e MS/MS *on mass* e *mass-shift*, com oxigênio no ORS.

Analito	Modo de operação	Amostras	Concentrações adicionadas					
			0,5 $\mu\text{g/L}$		1,0 $\mu\text{g/L}$		5,0 $\mu\text{g/L}$	
			Concentrações determinadas ($\mu\text{g/L}$)	Rec (%)	Concentrações determinadas ($\mu\text{g/L}$)	Rec (%)	Concentrações determinadas ($\mu\text{g/L}$)	Rec (%)
$^{103}\text{Rh}^+$	<i>Single</i>	Fertilizante – Orgm	0,53 \pm 0,02	107	1,10 \pm 0,02	110	4,94 \pm 0,03	99
	<i>quadrupole</i>	Fertilizante – Org	0,72 \pm 0,02	145	1,03 \pm 0,01	103	7,52 \pm 0,21	150
$^{103}\text{Rh}^{16}\text{O}^+$	MS/MS	Fertilizante – Orgm	0,45 \pm 0,01	90	0,81 \pm 0,02	81	4,25 \pm 0,07	85
	<i>shift mass</i>	Fertilizante – Org	0,48 \pm 0,02	97	0,98 \pm 0,02	98	5,10 \pm 0,08	102
$^{106}\text{Pd}^+$	<i>Single</i>	Fertilizante – Orgm	0,23 \pm 0,04	47	0,85 \pm 0,03	85	4,81 \pm 0,02	96
	<i>quadrupole</i>	Fertilizante – Org	0,80 \pm 0,04	159	0,860 \pm 0,004	86	7,86 \pm 0,15	157
	MS/MS	Fertilizante – Orgm	0,48 \pm 0,13	97	0,93 \pm 0,12	93	4,93 \pm 0,15	99
	<i>on mass</i>	Fertilizante – Org	0,46 \pm 0,05	92	1,11 \pm 0,04	111	4,56 \pm 0,15	91
$^{112}\text{Cd}^+$	<i>Single</i>	Fertilizante – Orgm	0,52 \pm 0,04	105	1,17 \pm 0,04	117	5,36 \pm 0,04	107
	<i>quadrupole</i>	Fertilizante – Org	0,88 \pm 0,13	176	0,33 \pm 0,03	33	8,03 \pm 0,18	161
	MS/MS	Fertilizante – Orgm	0,43 \pm 0,01	87	0,88 \pm 0,02	88	4,47 \pm 0,05	89
	<i>on mass</i>	Fertilizante – Org	0,44 \pm 0,20	87	1,05 \pm 0,02	105	3,93 \pm 0,07	80

Tabela 2.3 Resultados obtidos para experimentos de adição e recuperação de analito em amostras de fertilizantes (Orgm e Org) (média \pm desvio-padrão, n = 3) para determinação de Sn e Pt por ICP-MS/MS nos modos *single* e *MS/MS on mass* e *mass-shift*, com oxigênio no ORS (continuação).

Analito	Modo de operação	Amostras	Concentrações adicionadas					
			0,5 $\mu\text{g/L}$		1,0 $\mu\text{g/L}$		5,0 $\mu\text{g/L}$	
			Concentrações determinadas ($\mu\text{g/L}$)	Rec (%)	Concentrações determinadas ($\mu\text{g/L}$)	Rec (%)	Concentrações determinadas ($\mu\text{g/L}$)	Rec (%)
$^{120}\text{Sn}^+$	<i>Single quadrupole</i>	Fertilizante – Orgm	0,09 \pm 0,13	19	0,96 \pm 0,10	96	5,33 \pm 0,02	107
	<i>MS/MS on mass</i>	Fertilizante – Orgm	0,51 \pm 0,04	103	1,23 \pm 0,05	113	5,02 \pm 0,09	100
$^{195}\text{Pt}^+$	<i>Single quadrupole</i>	Fertilizante – Orgm	0,56 \pm 0,02	112	1,18 \pm 0,02	118	5,23 \pm 0,03	105
$^{195}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$	<i>MS/MS mass-shift</i>	Fertilizante – Orgm	0,43 \pm 0,01	86	0,95 \pm 0,01	95	4,31 \pm 0,06	86

Nesse estudo, alguns analitos a serem determinados também eram espécies interferentes na determinação de outros analitos e mesmo diante desse cenário difícil, o uso do ICP-MS/MS permite que essas espécies sejam separadas instrumentalmente e determinadas livres de interferências. Esse fato é evidente quando a determinação de $^{112}\text{Cd}^+$, $^{106}\text{Pd}^+$, e $^{120}\text{Sn}^+$ é considerada, pois certamente interferências espectrais ocorreriam devido a presença das espécies $^{112}\text{Sn}^+$, $^{106}\text{Cd}^+$ e $^{104}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$, respectivamente. Quando o modo MS/MS *on mass* é usado nas determinações, a razão m/z em $Q1 = Q2$ e isso permite que os analitos sejam determinados a partir dos seus isótopos naturais e livres de interferências. Mesmo que a espontaneidade das reações entre O_2 e $^{112}\text{Sn}^+$, $^{106}\text{Cd}^+$ e $^{104}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$ seja mínima, essa reação pode ocorrer no ORS, resultando em espécies com razão m/z diferente da inicial, selecionada em Q1. Por outro lado, o modo MS/MS *mass-shift* possibilita que a interferência poliatômica causada pelo íon $^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$ sobre o $^{103}\text{Rh}^+$, monoisotópico, seja eliminada, já que o monitoramento em Q2 ocorre em 119 ($^{103}\text{Rh}^{16}\text{O}^+$) e o analito é determinado via seu óxido e não mais na razão m/z 103. Dessa forma, a exatidão dos resultados para Rh não é afetada, mesmo para os casos como esse, no qual o Cu está presente em altas concentrações nas amostras de fertilizante.

Limites de detecção

Os limites de detecção (LODs), calculados de acordo com as recomendações da IUPAC para as melhores condições da determinação em termos de exatidão, foram 2,5 e 15 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Rh e Pt no modo MS/MS *mass-shift* e m/z 119 e 121, respectivamente e 1,8, 9,0 e 9,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Cd, Sn e Pd obtidos pelo uso do modo MS/MS *on mass* nas m/z 112, 120 e 106, respectivamente.

Uma estratégia semelhante à empregada nesse trabalho, foi reportada por Amais et al.⁵³ na qual os autores empregaram o modo MS/MS *on mass* para correção de interferências espectrais causadas por $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ e $^{100}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ na determinação de $^{110}\text{Cd}^+$ e $^{116}\text{Cd}^+$ a partir da formação das espécies $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}_2^+$ e $^{100}\text{Mo}^{16}\text{O}_2^+$ no ORS. Dessa forma, Cd e Mo foram determinados sem interferências espectrais, comprovando a efetividade do modo MS/MS *on mass*.

Lum e Leung⁵¹ reportaram em um artigo de revisão a falta de estudos relacionados à determinação de PGEs por ICP-MS/MS, mesmo diante das diversas aplicações reportadas utilizando essa instrumentação. A abordagem adotada nesse

trabalho para a determinação de Cd, Sn, Rh, Pd e Pt por ICP-MS/MS em amostras complexas é uma estratégia efetiva para redução do sinal de fundo e para a eliminação de interferências espectrais, promovendo a exatidão das medidas, na determinação elementar em nível de traços.

Determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh em fertilizantes

Considerando a eficiência dos modos de operação do ICP-MS/MS na eliminação de interferências espectrais, o modo *on mass* foi usado para determinação de Cd, Sn e Pd e o modo *mass-shift* para a determinação de Pt e Rh em amostras de fertilizantes (Orgm e Org). As concentrações determinadas são apresentadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.4 Determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh (média ± desvio-padrão, n = 3) em fertilizantes por ICP-MS/MS.

Analito	Modo de operação	Espécies monitoradas	Amostras	
			Fertilizante Orgm	Fertilizante Org
Rh	MS/MS <i>mass-shift</i>	$^{103}\text{Rh}^{16}\text{O}^+$	<LOD	9,2 ± 3,6
Pd	MS/MS <i>on mass</i>	$^{106}\text{Pd}^+$	409 ± 126	269 ± 30
Cd	MS/MS <i>on mass</i>	$^{112}\text{Cd}^+$	93,2 ± 1,4	1091 ± 17,3
Sn	MS/MS <i>on mass</i>	$^{120}\text{Sn}^+$	977 ± 32	1281 ± 11,9
Pt	MS/MS <i>mass-shift</i>	$^{105}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$	16,0 ± 1,2	227 ± 6

Observou-se que as concentrações de Cd, Sn e Pd são relativamente altas, o que pode explicar os erros positivos na determinação desses analitos, quando o modo *single* foi utilizado. Também foram observados altos desvios-padrão na determinação de Cd, Sn e Pd e esse comportamento pode ser justificado pelas colisões que esses íons sofrem com oxigênio no ORS. O emprego do modo MS/MS *mass-shift* e *on mass* possibilitou a eliminação das interferências espectrais e a determinação dos analitos com exatidão adequada, como pode ser visto na Tabela 2.3.

2.5 Conclusões

O emprego do ICP-MS/MS foi uma estratégia efetiva para eliminação de interferências espectrais causadas por íons de mesma razão m/z e por espécies poliatômicas na determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh em fertilizantes, que contêm altas concentrações dos analitos que também atuam como interferentes, além de eventuais espécies que podem formar óxidos e também interferir nas determinações. O uso do ICP-MS/MS e do oxigênio no ORS, nos modos *mass-shift* e *on mass* pode ser considerado uma ferramenta importante na eliminação de interferências espectrais para a análise de amostras complexas.

Capítulo 3

Análise de fertilizantes **por *HR-CS GFAAS***

**Análise direta de sólidos para determinação
simultânea de Co, Cr, Fe, e Ni em fertilizantes
por espectrometria de absorção atômica com
fonte contínua e alta resolução em forno de
grafite (HR-CS GFAAS)**

3.1 Introdução

A maioria dos métodos utilizados para análise de fertilizantes empregam técnicas analíticas que quase sempre utilizam nebulizadores pneumáticos para introdução de amostras na forma de um aerossol, como FAAS¹⁴, ICP OES¹⁷, MIP OES²² e ICP-MS²³, por isso a amostra é comumente decomposta para tornar o analito disponível em solução para posterior determinação. Entretanto, a etapa de preparo de amostras em uma análise química é, comumente, uma das etapas mais críticas, porque pode levar a perdas do analito, contaminação da amostra, incompleta decomposição da amostra e/ ou extração do analito e elevado consumo de reagentes e geração de grandes quantidades de resíduos.¹²⁵

Nesse contexto, o uso de técnicas que permitem a análise direta de amostras, com reduzido ou nenhum preparo de amostras, tais como GFAAS, vaporização eletrotérmica (ETV) acoplada ao ICP OES ou ICP-MS e ablação a laser (LA) acoplada ao ICP OES ou ICP-MS, fluorescência de raios-X (XRF) e LIBS, estão sendo cada vez mais utilizadas no desenvolvimento de novos métodos analíticos devido à capacidade de obtenção de informações sobre a amostra, como a distribuição do analito na matriz, por exemplo, além da melhora na sensibilidade devido à ausência de diluições da amostra e diminuição da geração de resíduos, que contribui com os princípios da química verde.^{126,127,60}

A espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução em forno de grafite (HR-CS GFAAS) é uma técnica que tem sido bastante empregada para análise direta de sólidos. O detector do tipo dispositivo de carga acoplada (CCD) permite a seleção de pixels mais sensíveis, melhorando os limites de detecção quando três pixels (o central e dois adjacentes) são escolhidos para quantificação em nível de traços. Outra importante característica é a possibilidade de corrigir, de forma eficiente, as interferências espectrais (fundo fino e estruturado). A combinação instrumental do espectrômetro de alta resolução e do CCD melhorou a visualização do espectro (cerca de 0,2 nm em torno do comprimento de onda monitorado) e, com isso, a composição do fundo espectral tornou-se visível. Essa vantagem aliada à possibilidade de reprocessamento dos dados permite a geração de um espectro de referência que pode ser subtraído a partir do espectro da amostra (procedimento de deconvolução conhecido como correção de fundo pelos mínimos quadrados, LSBC), assegurando a determinação exata do analito.^{59,61}

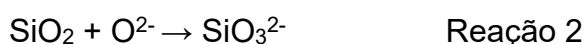
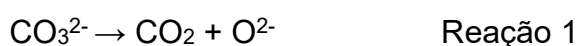
A melhora na visualização da região também possibilita que vários analitos sejam determinados simultaneamente por HR-CS GFAAS, desde que os comprimentos de onda estejam suficientemente próximos (0,2 – 0,3 nm na região do ultravioleta até 0,5 nm na região do visível) e que os elementos tenham propriedades termoquímicas similares. A depender do grupo de analitos, voláteis (As, Hg e Pb) e refratários (Fe, Ni, Co, Cu e Cr), por exemplo, a determinação simultânea pode ser realizada usando um modificador químico adequado e condições de compromisso deverão ser adotadas.⁵⁹ Como o pré-requisito para a determinação simultânea é a proximidade dos comprimentos de onda, pode ser que alguns deles não tenham sensibilidade suficiente para a determinação e por isso algumas estratégias, como o uso de pixels laterais e o monitoramento de multipletos, podem ser necessários para contornar essa limitação e adaptar a sensibilidade ao conteúdo da amostra.¹²⁸

Diversos estudos reportam a determinação simultânea de íons metálicos, Resano et al.⁷² determinaram Pt (244,006 nm) e Rh (244,034 nm) simultaneamente em catalisadores automobilísticos empregando análise direta de sólidos. Para eliminar a matriz, os autores avaliaram diferentes modificadores químicos, tais como HNO₃, HCl e NH₄F • HF e também o procedimento de microfusão com Na₂CO₃. Os melhores resultados foram obtidos usando o agente fluorante NH₄F • HF, que permite a obtenção de sinais bem definidos, comparados aos demais modificadores avaliados, empregando temperaturas de pirólise e atomização de 1800 °C e 2600°C, respectivamente. Nesse mesmo estudo, os autores determinaram simultaneamente Pd (360,905 nm) e Rh (361,247 nm) e Pt (244,006 nm) e Rh (244,034 nm) em formulações farmacêuticas. Nesse caso, a matriz orgânica foi eliminada na etapa de pirólise e não houve necessidade do emprego de modificadores químicos para a obtenção de sinais bem definidos, empregando 1400 °C na etapa de pirólise e um tempo menor (10 s) na etapa de atomização, com temperatura de 2600 °C. Desvios-padrão relativos (RSD) variaram entre 3 a 11 %.

Babos e colaboradores⁷⁵ propuseram um método para determinação simultânea de Mo (313,259 nm) e Ni (313,410 nm) em plantas, usando análise direta de sólidos e Co (313,221 nm) como padrão interno para minimizar efeitos de matriz já reportados na literatura, que podem afetar a exatidão durante análise de plantas. Cobalto e Ni possuem propriedades físico-químicas semelhantes e também similares mecanismos de atomização, o que permitiu a eliminação das interferências e obtenção de RSD entre 2,1 a 11 %.

A determinação simultânea de 4 elementos foi proposta pela primeira vez por Resano et al.⁷⁶. Esses autores determinaram Co (283,393 nm), Fe (283, 245 nm), Ni (283,245 nm) e Pb (283,305 nm), simultaneamente empregando análise direta de sólidos para analisar nanotubos de carbono. Como Co, Fe e Ni não são voláteis, foi necessário garantir que não houvesse perdas durante a etapa de pirólise, para o Pb que é volátil (os autores identificaram perdas a partir de 700 °C sem o uso de modificadores químicos). Para decompor a matriz, os autores usaram Pd como modificador e, dessa forma, a temperatura de pirólise aumentou para 800 °C e a temperatura de atomização usada foi de 2500 °C, com sinais bem definidos para todos os analitos (para Pb houve uma perda de 30 % do sinal analítico, mas segundo os autores, o uso de condições de compromisso é importante para garantir a determinação simultânea dos 4 analitos). Valores de RSD de 20 a 25 % foram obtidos.

Uma alternativa para decompor amostras usando as temperaturas do programa de aquecimento do forno de grafite é a decomposição por fusão. Esse procedimento é aplicado quando a composição da amostra é de difícil dissolução em meio ácido, como os aluminatos, silicatos, minerais mistos de Al, Be e Si, óxidos de Cr, Fe e Si e óxidos mistos de Al, Si e W. Há muitos fundentes disponíveis para dissolução de amostras inorgânicas, entre eles, destaca-se o NaCO₃, com ponto de fusão de 851 °C, muito utilizado devido a pureza com a qual pode ser encontrado nos produtos comerciais e também muito empregado para dissolver silicatos a partir das reações a seguir :



Após ser fundido, o Na₂CO₃ forma O²⁻ que reage com a sílica presente na amostra, formando um sal sódico com o ânion SiO₃²⁻ que é solúvel em água e, dessa forma, a sílica é solubilizada. Em amostras como os fertilizantes, que possuem altas concentrações de silicatos em sua composição, a solubilização da sílica é importante não apenas para garantir a determinação dos analitos, mas também para evitar interferências espectrais comuns durante análises por HR CS GFAAS,^{9,59} Resano et al.¹²⁹ utilizaram Na₂CO₃ para realizar uma microfusão diretamente no forno de grafite visando disponibilização do Au presente em amostras de solo e minério.

Temperaturas de pirólise e atomização são condições importantes na determinação elementar por GFAAS/HR-CS GFAAS, principalmente quando propõe-se o desenvolvimento de métodos analíticos utilizando análise direta de sólidos, na qual a matriz pode exercer uma influência significativa sobre o sinal analítico. Idealmente, na etapa de pirólise, a matriz é decomposta e, dessa forma, o analito pode ser atomizado na ausência de concomitantes que poderiam interferir na determinação dos analitos. Dessa forma, garantir a remoção da matriz a partir de uma pirólise efetiva possibilita que soluções aquosas sejam usadas para calibração, pois entende-se que o analito terá um comportamento análogo em em ambos os meios e isso é benéfico porque simplifica a análise.⁶⁰

3.2 Objetivos

O objetivo deste capítulo foi desenvolver um novo método analítico para determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni por HR-CS GFAAS em fertilizantes, empregando calibração com padrões aquosos e uma etapa de microfusão *in situ* para decompor a matriz.

3.3 Experimental

Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução em forno de grafite, ContrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha) foi utilizado em todos os experimentos. Um amostrador automático SSA 600 (Analytik Jena), tubos de grafite pirolítico aquecidos transversalmente e plataformas de grafite pirolítico foram utilizados para análise direta de sólidos em todas as medidas. O sistema óptico é composto por uma lâmpada de arco curto de Xe 300 W (XBO 301, GLE, Alemanha) que opera no modo “*hot spot*” como fonte de radiação, com faixa de emissão entre 190 a 900 nm, um monocromador DEMON, composto por um prisma e uma rede de difração Echelle, com arranjo *Littrow*, de alta resolução (ca 2 pm/pixel) e um detector CCD com 588 pixels, sendo 200 usados para o monitoramento do sinal analítico e correção do sinal de fundo e os restantes usados para funções instrumentais internas.

As amostras foram pesadas numa microbalança, com precisão de 0,001 mg (Analytik Jena) à parte ao amostrador, devido a problemas com a balança acoplada ao amostrador automático, argônio de alta pureza (99,996 %) foi utilizado como gás de arraste e proteção.

Uma chapa de aquecimento (HSC, VELP Scientifica) foi usada para digestão das amostras de fertilizantes e um ICP-MS, Nexion 300X (Perkin Elmer, EUA) equipado com uma cela que pode ser usada nos modos reação (cela diâmica de reação - DRC) ou colisão (discriminação de energia cinética - KED) foi utilizado no modo KED para obtenção de valores comparativos. As condições operacionais estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Condições operacionais para determinação de Co, Cr, Fe e Ni por ICP-MS em fertilizantes.

Parâmetros instrumentais	Condições de operação
Modo	KED
Gás	He
Vazão do gás na cela (mL min ⁻¹)	Fe – 3,5; Co, Cr e Ni – 2,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,95
Vazão de gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,38
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	18,0
Potência de radiofrequência (W)	1600
Íons monitorados	⁵⁹ Co ⁺ , ⁵² Cr ⁺ , ⁵⁷ Fe ⁺ e ⁶⁰ Ni ⁺
Dwell time (ms)	20

Reagentes, soluções padrão e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água desionizada (com resistividade > 18,2 MΩ cm) obtida a partir do sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Billerica, USA). Ácidos nítrico e clorídrico PA (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram utilizados no preparo das soluções aquosas contendo Co, Cr, Ni e Rh foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ (Merck) em HNO₃

Capítulo 3

1 % (v v⁻¹). Soluções aquosas de Fe (Merck) foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de 10 g L⁻¹ (Merck) diluída em HNO₃ 1 % (v v⁻¹).

O método indicado pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), EPA 3050 (com adaptações) foi usado para a digestão das amostras de fertilizantes usando HNO₃ e HCl (Merck).

Para realização da microfusão, Na₂CO₃ 23 % (m m⁻¹) foi preparado a partir da dissolução do reagente sólido (Sigma Aldrich, St, Louis, USA) em água desionizada.

O material de referência certificado "*Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer*" (CRM 695, NIST, Gaithersburg, MD, EUA), com valores certificados para todos os analitos foi utilizado para avaliar a exatidão do método proposto. Dois fertilizantes comerciais (fertilizante 1 – NPK na proporção 10-10-20, Mg, Mn e Z e fertilizante 2 – NPK na proporção 14-7-8) foram adquiridos no comércio local (Zaragoza, Espanha). As amostras foram moídas com auxílio de um almofariz e pistilo de porcelana e submetidas à análise.

Procedimento de microfusão para análise direta de sólidos por HR-CS GFAAS

Aproximadamente 1,0 mg do CRM NIST 695 (2,5 mg para as amostras de fertilizantes) foram pesadas diretamente sobre a plataforma. Um volume de 10 µL de Na₂CO₃ 23% (m m⁻¹) foi adicionado sobre a amostra/CRM e, em seguida, a plataforma foi transferida para o forno de grafite com auxílio de um par de pinças movido por um braço robótico e submetida às três primeiras etapas do programa de aquecimento descrito na Tabela 3.2. Após a fusão, 10 µL de HCl 10 % (v v⁻¹) foi adicionado para dissolver o fundido e, em seguida, a plataforma foi transferida, outra vez, para o forno de grafite e submetida ao programa de aquecimento descrito na Tabela 3.2. A pesagem da amostra e a adição dos reagentes foram feitos manualmente.

A absorbância integrada foi usada para todas as medidas. Dessa forma, a absorbância para os três pixels do detector (o pixel central e os dois adjacentes) foram somados para cada comprimento de onda selecionados. Padrões aquosos foram usados para calibração externa; em todas as medidas, 10 µL da solução padrão referente à cada uma das concentrações (ou da solução do branco) e 10 µL de 10% HCl foram adicionados à plataforma. Para cada ponto, a média de três medidas foi

Capítulo 3

calculada e para a análise das amostras de fertilizantes, utilizou-se uma média de cinco medidas.

Tabela 3.2 Programa de aquecimento usado para determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni no CRM NIST 695 e amostras de fertilizantes por HR-CS GFAAS.

Analito	Fe	Ni	Cr	Co
Comprimento de onda (nm)	298,385 / 298,477	298,413	298,585 / 298,600	298,716
Massa de amostra (mg)	2,5			
Massa do CRM NIST 695 (mg)	1,0			
Programa de aquecimento				
Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Patamar (s)	Vazão do gás (L min⁻¹)
Secagem	90	6	20	2,0
Secagem	120	5	30	2,0
Pirólise	1400	50	30	2,0
Resfriamento e adição de HCl	25	-	-	-
Secagem	90	6	20	2,0
Secagem	120	5	30	2,0
Pirólise	1400	50	30	2,0
Autozero	1400	0	5	0,0
Atomização	2600	3000	10	0,0
Limpeza	2650	100	4	2,0

*Etapa para garantir que a atomização comece sem a presença da vazão de argônio.

Método 3050 (com modificações)

De acordo com o método 3050 da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA US), pesou-se, aproximadamente, 100 mg de cada amostra em frascos de politetrafluoretileno (PTFE) e 4,0 mL de água régia (HNO₃ e HCl, na proporção 1:3) foram adicionados. Os frascos foram dispostos em uma chapa de aquecimento por 24 h a uma temperatura de aproximadamente 95 °C. Depois do resfriamento dos frascos, os volumes dos digeridos foram ajustados para 50 mL com água deionizada. Os digeridos foram diluídos 20 vezes para a determinação de Co, Cr e Ni e 200 vezes para a determinação de Fe. Todo o procedimento foi realizado

em triplicata. As determinações foram feitas por ICP-MS, usando He como gás na cela de colisão (com vazão de 2,5 mL min⁻¹) para ⁵²Cr and ⁵⁶Fe e no modo *single standard* para ⁶⁰Ni and ⁵⁹Co, Germânio (⁷²Ge) foi usado como padrão interno em todas as medidas.

3.4 Resultados e discussão

A seleção das temperaturas de pirólise e atomização é considerada uma etapa importante no desenvolvimento de métodos analíticos empregando análise direta sólidos e HR-CS GFAAS. Se o objetivo do método também é a determinação simultânea, essa seleção é ainda mais importante porque devem ser consideradas as propriedades termoquímicas de cada analito para evitar perdas de elementos voláteis durante a etapa de pirólise, o que não é o caso para Co, Cr, Fe e Ni. Além disso, para a determinação simultânea desses analitos, foi necessário o monitoramento de uma região espectral na qual os comprimentos de onda para os analitos estejam suficientemente próximos (de até 0,5 nm, na região do visível). Como há muitos comprimentos de onda para esses elementos, alguns deles estão tão próximos que é possível serem monitorados em uma mesma janela espectral, por isso foi selecionado 298,560 nm como comprimento de onda central (pixel 101 dentre os 200 pixels do detector) e que possibilitou o monitoramento simultâneo de outros comprimentos de onda na faixa entre 298,382 to 298,735 nm: Fe – 298,385 nm; Ni – 298,413 nm; Fe 298,477 nm; Cr – 298,585 nm; Cr – 298,600 nm; Fe – 298,646nm; Cr – 298,647 nm; Co – 298,716 nm; Fe – 298,729 nm, como pode ser visto na Figura 3.1. Foi possível observar que o comprimento de onda para Rh, 298,620 nm, estava disponível na região espectral estudada, o que poderia viabilizar o uso desse elemento como padrão interno.

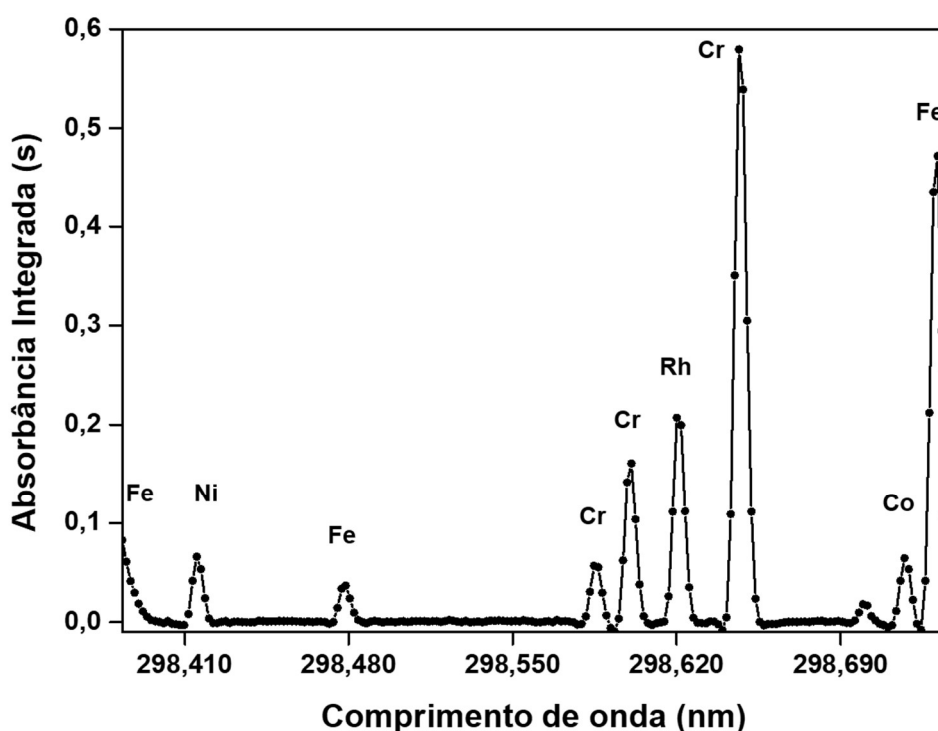


Figura 3.1 Espectro de absorvância integrada resolvido no tempo e no comprimento de onda para determinação simultânea de 65 ng Co, 244 ng Cr, 39 μg Fe e 135 ng Ni em solução aquosa, na vizinhança do comprimento de onda 298,560 nm.

Na Tabela 3.3 são apresentados os parâmetros referentes a cada comprimento de onda selecionado. Para todos eles, a correlação entre os pontos da curva analítica foi maior do que 0,99. Para todas as medidas, três pixels do detector (um central e dois adjacentes) foram usados na quantificação. A sensibilidade dos comprimentos de onda é adequada para a determinação proposta (nível em mg g^{-1} para Fe e mg kg^{-1} para os demais analitos) usando uma massa de amostra de poucos miligramas.

Tabela 3.3 Parâmetros analíticos para o monitoramento simultâneo de linhas espectrais por HR CS GFAAS.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	LOD ($\mu\text{g/g}$)	Sensibilidade relativa	Pixel (detector)	Linearidade (ng)
Fe ^b	298,385	0,64	-	1+2+3	3,0-100,0
Ni	298,413	2,71	0,63 %	17+18+19	10,0-550,0
Fe ^b	298,477	1,35	-	53+54+55	3,0-100,0
Cr	298,585	5,73	0,091 %	114+115+116	10,0-550,0
Cr	298,600	4,78	0,26 %	122+123+124	10,0-550,0
Rh	298,620	-	0,50 %	134+135+136	-
Co	298,716	1,22	1,0 %	189+190+191	5,0-250,0
Fe	298,729	-	0,014 %	197+198_199	-

^aEm comparação com o comprimento de onda mais sensível para cada analito.

^bValores em mg g^{-1} para os LODs e em μg para a faixa linear.

As temperaturas de pirólise e atomização foram avaliadas a partir do emprego de soluções aquosas e do CRM NIST 695. Os seguintes intervalos foram estudados: 800 – 2000 °C para pirólise (com a temperatura de atomização constante de 2600 °C); 1600 – 2600 °C para atomização (com a temperatura de pirólise fixada em 1400 °C). Na Figura 3.2 são apresentadas as curvas de pirólise e atomização obtidas para soluções aquosas feitas; como esses elementos não são voláteis, nenhuma perda foi observada na temperatura de pirólise de 1600 °C (Figura 3.2 – a). Por outro lado, observou-se na Figura 3.2 – b que para todos os elementos, a condição ótima, isto é, a temperatura ótima de atomização para todos os elementos foi de 2600 °C.

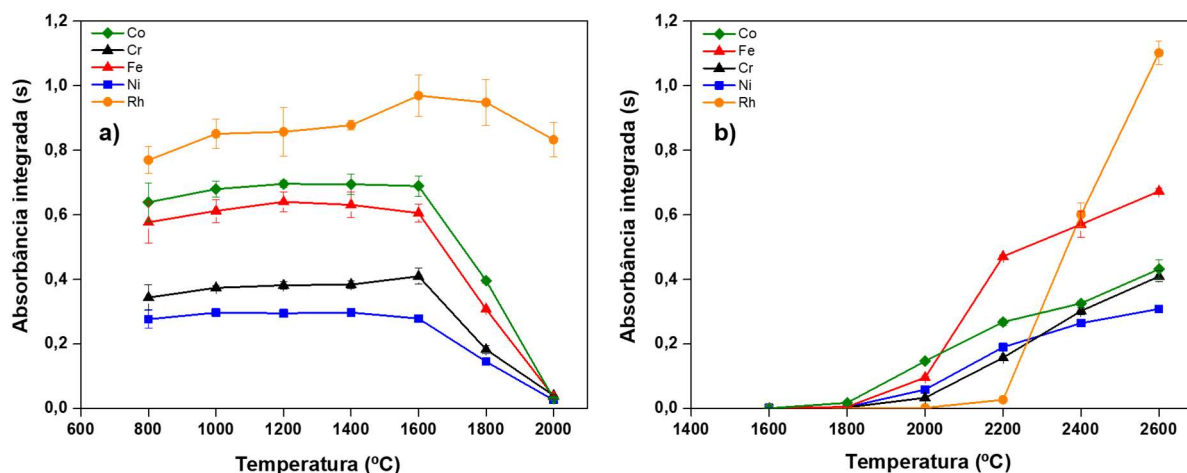


Figura 3.2 Curvas de temperatura de pirólise e de atomização obtidas a partir de soluções padrão de 100 ng de Co (298,716 nm), Cr (298,600 nm) e Ni (298,413 nm), 5 μg Fe (298,477 nm) e 1 μg of Rh (298,620 nm) em HCl 10 % (v v⁻¹). a) temperatura de atomização foi fixada em 2600°C para otimização da temperatura de pirólise; b) temperatura de pirólise foi fixada em 1400°C para otimização da temperatura de atomização.

Quando esse mesmo experimento foi realizado para o CRM NIST 695, um espectro mais complexo foi observado, o que indica a ocorrência de espécies moleculares interagindo com a radiação.²⁰ A matriz de fertilizantes comumente contém em sua composição fosfatos, sulfatos e nitratos, compostos que podem produzir moléculas diatômicas e que interferem durante a medida, mas não foi possível identificar essas interferências para efetuar as correções. Diferentes reagentes foram avaliados como modificadores químicos, tais como ácido acético (CH₃COOH, 100 mmol L⁻¹), HNO₃ (1 % v v⁻¹) e HCl (1 % v v⁻¹), mas nenhum deles com sucesso. Em nenhum caso foi possível obter espectros limpos e com picos unimodais; a adição do HCl e o aumento da temperatura de pirólise para 1500°C favoreceu a diminuição dos sinais relacionados aos concomitantes, mas ainda assim, os picos referentes aos analitos não retornaram à linha de base.

Nesse sentido, a fusão pode ser um procedimento alternativo de preparo de amostras de difícil decomposição e por isso, a possibilidade de realizar um procedimento de microfusão *in situ* foi explorado. Resano et al.¹²⁹ desenvolveram um método analítico empregando microfusão *in situ* para a determinação de Au (elemento não volátil) em amostras geológicas. Dessa forma, o Na₂CO₃ foi usado como fundente e uma solução saturada de Na₂CO₃ (23 % m m⁻¹) foi adicionada ao CRM NIST 695

Capítulo 3

sólido e, em seguida, submeteu-se o sólido contendo o fundente às três primeiras etapas do programa de aquecimento descrito na Tabela 3.2, com o máximo de temperatura em 1400 °C. Logo após essa etapa, 10 µL do HCl 10 % (v v⁻¹) foram adicionados para auxiliar na dissolução do material fundido e essa mistura foi submetida ao programa de aquecimento descrito na Tabela 3.3 na sua forma integral. Ao final, o perfil dos sinais transientes melhorou significativamente, o que indica que ocorreu uma efetiva remoção dos concomitantes da matriz que atuaram como espécies interferentes espectros obtidos. O perfil 3D (absorbância resolvida no tempo e no comprimento de onda) obtido a partir de, aproximadamente, 1,0 mg de CRM NIST 695 é similar ao perfil obtido por soluções aquosas, como pode ser visto na Figura 3.3 – a e b.

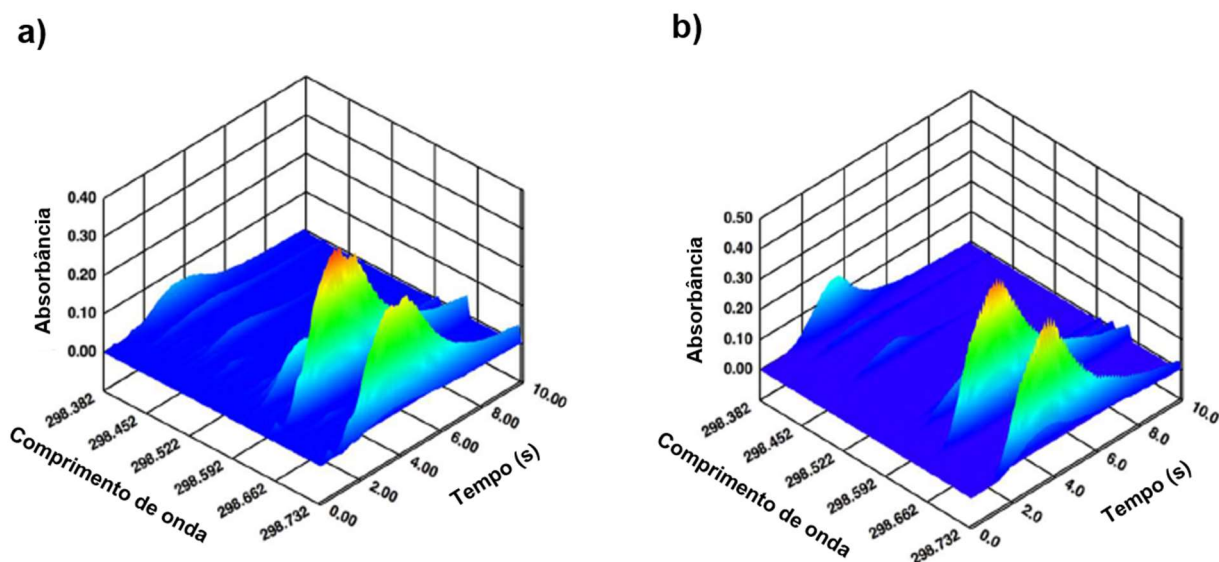


Figura 3.3 Espectros de absorbância integrada resolvida no comprimento de onda para determinação simultânea de a) 63 ng Co, 235 ng Cr, 38 µg Fe e 130 ng Ni no CRM NIST 695, 0,962 mg e b) 65 ng Co, 244 ng Cr, 39 µg Fe e 135 ng Ni em solução aquosa na vizinhança do comprimento de onda 298,560 nm.

Além dos sinais serem muito semelhantes, as áreas integradas dos picos para o CRM NIST 695 e para a solução aquosa do pico são comparáveis, como pode ser visto na Figura 3.4. Isso significa que o uso das condições mencionadas anteriormente (etapa de microfusão *in situ*, adição de HCl e otimização das temperaturas de pirólise e atomização) possibilita a determinação direta e simultânea de todos os analitos em fertilizantes por amostragem de sólidos e HR-CS GFAAS usando calibração externa com padrões aquosos.

Observou-se durante a otimização das temperaturas de pirólise e atomização que o Rh apresenta refratoriedade maior do que os demais elementos, como pode ser visto na Figura 3.2. Dessa forma, não foi possível usá-lo como padrão interno. Outro motivo pelo qual tornou-se inviável sua utilização foi que durante a otimização das temperaturas de pirólise e atomização, o sinal de Rh para o CRM NIST 695 sólido não retornava à linha de base, fato esse que pode ser explicado pela interação do elemento com a matriz complexa, causando uma super estabilização, como poderia ocorrer também para outros elementos do grupo da platina. Ao analisar a Figura 3.4, fica claro que o uso do Rh como padrão interno não é recomendado, uma vez que o sinal de Rh em AAS pode ser mais afetado pelos componentes da matriz do que o sinal de AAS para os demais elementos.

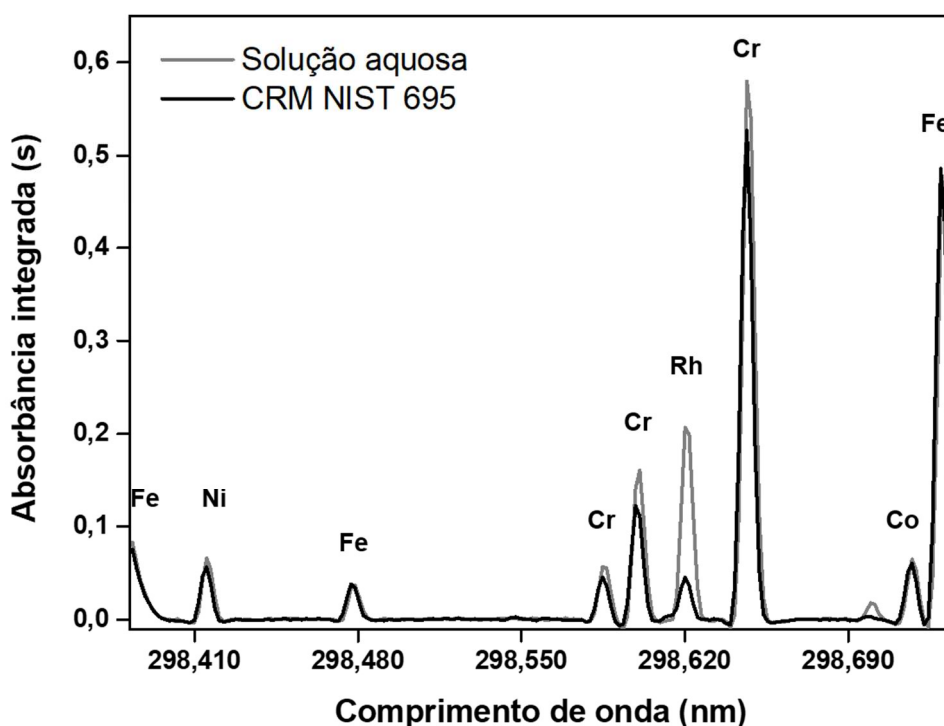


Figura 3.4 Espectro de absorvância integrada resolvido no tempo e no comprimento de onda para Co, Cr, Fe e Ni usando soluções aquosas (contendo 40 μg Fe, 135 ng Ni, 244 ng Cr, 1 μg Rh e 65 ng Co) e 1 mg do CRM NIST 695 (contendo 63 ng Co, 235 ng Cr, 130 ng Ni e 38 μg Fe) na vizinhança do comprimento de onda 298.560 nm.

As características analíticas para cada elemento, como intensidade relativa, número de pixels no detector, limite de detecção e linearidade são

Capítulo 3

apresentados na Tabela 3.4. Os limites de detecção (LODs) foram calculados de acordo com as recomendações da IUPAC, a partir do desvio-padrão de 10 medidas do branco ($SD_{\text{branco}} - 10 \mu\text{L}$ de $23 \% \text{ m m}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ e $10 \mu\text{L}$ de $10\% \text{ HCl}$) e do coeficiente angular da curva analítica de calibração (a): $3 \times SD_{\text{branco}} / a$. Os valores obtidos para os LODs são satisfatórios para a análise direta de amostras complexas por HR-CS GFAAS.

A exatidão do método proposto para análise direta de fertilizantes e determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni por HR-CS GFAAS foi avaliada pelo emprego do CRM NIST 695 e as concentrações certificadas e determinadas são apresentadas na Tabela 3.4. Para todos os analitos, as recuperações variaram entre 81 a 120 % e os desvios-padrão relativos (RSD) variaram entre 21 a 31 %, o que reflete uma baixa homogeneidade para a massa da amostra empregada na análise (aproximadamente 1 mg). As concentrações certificadas e determinadas não apresentaram diferença significativa a um nível de 95 % de confiança para Co, Fe e Ni. Apenas para Cr, diferenças foram encontradas, mas considerando os intervalos de confiança, os valores encontrados se sobrepõem aos valores certificados.

Tabela 3.4 Concentrações determinadas (média \pm desvio-padrão, n = 6) e certificadas obtidas para análise direta do CRM NIST 695 após o procedimento de microfusão.

Analito e comprimento de onda (nm)	Concentração determinada (mg kg^{-1})	Concentração certificada ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Rec (%)	RSD (%)
Fe (298,385)*	32,9 \pm 6,8	39,9 \pm 0,8	81	21
Ni (298,413)	139 \pm 34	135 \pm 2	103	24
Fe (298,477)*	35,6 \pm 7,4	39,9 \pm 0,8	89	21
Cr (298,585)	287 \pm 72	244 \pm 6	118	25
Cr (298,600)	292 \pm 68	244 \pm 6	120	23
Co (298,716)	63,7 \pm 20,4	65,3 \pm 2,4	98	31

*Valores em g kg^{-1} .

Dois amostras comerciais de fertilizantes foram analisadas empregando o método proposto. Alguns experimentos preliminares mostraram que as concentrações dos analitos nas amostras são menores do que CRM NIST 695, por isso utilizou-se uma massa maior para essas amostras (aproximadamente 2,5 mg ao invés de 1,0 mg). As concentrações determinadas são apresentadas na Tabela 3.5. As amostras de fertilizantes também foram analisadas pelo método EPA 3050B, com

Capítulo 3

algumas adaptações, para comparação dos resultados, com aqueles obtidos pelo método proposto (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 Determinação simultânea (média \pm desvio-padrão, n = 3) de Co, Cr, Fe e Ni em amostras de fertilizantes por HR-CS GFAAS e por ICP-MS.

Analito e comprimento de onda (nm) e isótopos	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)			
	HR-CS GFAAS	ICP-MS	HR-CS GFAAS	ICP-MS
	Fertilizante 1		Fertilizante 2	
Fe (298,385) / $^{56}\text{Fe}^*$	< LOD = 1,35	1,3 \pm 0,1	< LOD = 1,35	2,7 \pm 0,1
Ni (298,413) / ^{60}Ni	24 \pm 2	22 \pm 0,8	12 \pm 2	12 \pm 0,02
Fe (298,477) / $^{56}\text{Fe}^*$	< LOD = 1,35	1,3 \pm 0,1	< LOD = 1,35	2,7 \pm 0,06
Cr (298,585) / ^{52}Cr	70 \pm 7	55 \pm 3	< LOD = 5,73	5,6 \pm 0,3
Cr (298,600) / ^{52}Cr	71 \pm 4	55 \pm 3	< LOD = 4,78	5,6 \pm 0,3
Co (298,716) / ^{59}Co	< LOD = 1,22	1,1 \pm 0,09	< LOD = 1,22	1,0 \pm 0,08

* Valores em mg g^{-1} .

As concentrações determinadas pelo método proposto para Co e Fe, no fertilizante 1, estão abaixo dos LODs. Para Ni, a concentração obtida não apresenta diferença estatística, com intervalo de 95 % de confiança. No caso do Cr, para ambos os comprimentos de onda, as concentrações obtidas foram maiores do que aquelas obtidas pelo método de referência (usando ICP-MS). Isso pode estar relacionado ao preparo de amostras ao qual foram submetidas as amostras de fertilizantes comerciais, uma vez que não foi utilizado ácido fluorídrico para decomposição total, o que pode não ter disponibilizado todo o Cr em solução. Como a determinação de Cr por HR-CS GFAAS é total, essa diferença entre as concentrações tornou-se pronunciada. Para o fertilizante 2, as concentrações determinadas pelo método proposto estão abaixo dos LODs, com exceção do Ni que apresentou, assim como para o fertilizante 1, concentração comparável àquela obtida pelo método de referência, ao nível de 95 % de confiança.

3.5 Conclusões parciais

Neste capítulo, foi proposto um método para determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni por HR-CS GFAAS. Verificou-se que o procedimento de microfusão *in situ* e o uso de condições ótimas no programa de aquecimento garantiram a eliminação da matriz para a determinação dos analitos nas amostras de fertilizantes com exatidão, empregando a simples abordagem que é usar padrões aquosos para calibração na análise direta de sólido

Conclusões finais

Conclusões finais

Nos capítulos anteriores, três técnicas analíticas foram utilizadas no desenvolvimento dos métodos propostos: técnicas com fonte de plasma (MIP OES e ICP-MS/MS) e a espectrometria de absorção atômica (HR-CS GFAAS) com análise direta de sólidos. Cada uma dessas técnicas apresentou vantagens e limitações, por isso buscou-se ao longo do desenvolvimento desta tese de doutorado, contornar problemas que afetavam a exatidão dos resultados, a maioria deles relacionados com interferências espectrais e não espectrais. Dessa forma, buscou-se contribuir com a ampliação das potencialidades de cada uma das técnicas, principalmente quando o objetivo é a análise de amostras complexas, como os fertilizantes.

O acoplamento da HG ao MIP OES permitiu a determinação multielementar de elementos que geram hidretos em amostras complexas, melhorando a sensibilidade da técnica já que a determinação dos analitos ocorreu em um ambiente livre da matriz, o que assegurou a qualidade e a exatidão das medidas realizadas em um plasma de N₂, que é menos energético. O emprego da HG-MIP OES abre caminhos para novas perspectivas de estudos, como por exemplo, a determinação em nível de traços de alguns metais de transição que formam espécies voláteis e que já vem sendo reportada na literatura.

O procedimento de digestão de amostras de fertilizantes em meio ácido e alcalino disponibilizou o Si em solução para sua posterior determinação. A adição de ar no plasma de N₂ tornou-o mais robusto, o que permitiu a introdução de soluções com concentrações elevadas de Na, proveniente do digerido e também da amostra, sem supressão de sinal analítico ou outro prejuízo que comprometesse a determinação do Si por MIP OES. Nesse estudo, constatou-se que o ar adicionado no plasma de N₂, contribui para a minimização dos efeitos de matriz que podem afetar a exatidão dos resultados.

Um novo método de calibração, empregando a calibração por múltiplas energias (MEC), foi avaliado para a determinação de elementos contaminantes em fertilizantes. Essa estratégia simples com capacidade de compatibilização de matriz, permitiu que elementos com energias de ionização elevadas, como o As, Cd e Pb, por exemplo, fossem determinados nas amostras de fertilizantes (além de Ba e Cr) sem nenhum efeito de matriz. A combinação MEC e MIP OES apresenta um potencial

Conclusões finais

porque agrega simplicidade e rapidez ao baixo custo operacional do plasma de N₂, contribuindo para eliminação de interferências durante a análise de fertilizantes.

Na análise de fertilizantes por ICP-MS, o uso dos modos MS/MS *mass-shift* e *on mass* auxiliaram na eliminação de interferências espectrais durante a determinação de analitos que também se comportavam como espécies interferentes ou espécies precursoras de íons poliatômicos interferentes, situação que pode ser comum durante a análise de amostras complexas. Além disso, esse estudo contribuiu para ampliar as aplicações do modo MS/MS com oxigênio na cela octapolar de reação para minimização de interferências espectrais causadas durante a determinação de elementos do grupo da platina, Cd e Sn por ICP-MS.

O emprego da HR-CS GFAAS e da análise direta de sólidos permitiu a determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni em fertilizantes. Além da otimização do programa de aquecimento, o uso do procedimento de microfusão *in situ* auxiliou na decomposição da matriz, o que possibilitou uma bem sucedida etapa de atomização dos analitos, uma vez que as espécies interferentes foram eliminadas na etapa de pirólise. Esse método mostrou-se eficiente para a determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni utilizando análise direta de amostras complexas, com consumo de uma quantidade pequena de reagentes, mas vale a pena enfatizar que a determinação simultânea por HR-CS GFAAS só é possível se os elementos estiverem numa mesma janela espectral, o que viabiliza a determinação simultânea de um grupo restrito de elementos.

*Referências
bibliográficas*

Referências

1. BRASIL, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Política Agrícola. Projeções do Agronegócio Brasil 2016/17 a 2026/27: Projeções de Longo Prazo, Brasília: SPA, 2017. p. 125.
2. GUILHERME, L. R. G. Causas da baixa fertilidade. DBO Agrotecnologia, 2: 6, 2005.
3. ANDA, Agência Nacional para Difusão de Adubos. “Principais indicadores do setor de fertilizantes”. Disponível em <http://www.anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00>. Acesso em 31 de janeiro 2018.
4. FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. “World fertilizer trends and outlook to 2018”. Roma: 2015. p. 53.
5. Brasil. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Política Agrícola. Decreto no 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Brasília: SDA, 2004. p. 40.
6. D DIAS, V. P.; FERNANDES, E. “Fertilizantes: uma visão global sintética”. BNDS setorial, 2006. p. 138.
7. BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de defesa agropecuária. Instrução Normativa Nº 27, de 5 de julho de 2006. Brasília: SDA, 2006. p. 4.
8. BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de defesa agropecuária. Instrução Normativa Nº 24, de 20 de junho de 2007. Brasília: SDA, 2007. p. 2.
9. KRUG, F. J.; Rocha, F. R. P. “Métodos de preparo de amostras para análise elementar”. São Paulo: EditSBQ - Sociedade Brasileira de Química, 2016. p. 572.
10. KANE, P. F.; HALL Jr., W. L. Determination of arsenic, cadmium, cobalt, chromium, lead, molybdenum, nickel, and selenium in fertilizers by microwave digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry detection: Collaborative Study. J. AOAC Int., 89, 1447–1466, 2006.
11. BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agrícola. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos. Brasília: SDA, 2017. p. 240.
12. AMARAL, C. D. B.; MACHADO, R. C.; BARROS, J. A. V. A.; VIRGILIO, A.; SCHIAVO, D.; NOGUEIRA, A. A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Determination of rare earth elements in geological and agricultural samples by ICP-OES. Spectroscopy, 32 (10), 26-32, 2017.
13. MACHADO, R. C.; AMARAL, C. D. B.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Complex samples and spectral interferences in ICP-MS: Evaluation of tandem mass spectrometry for interference-free determination of cadmium, tin and platinum group elements. Microchemical Journal, 130, 271–275, 2017.
14. TEIXEIRA, L. S., VIEIRA, H. P., WINDMÖLLER, C. C. & NASCENTES, C. C. Fast determination of trace elements in organic fertilizers using a cup-horn reactor for ultrasound-assisted extraction and fast sequential flame atomic absorption spectrometry. Talanta, 119, 232–239, 2014.
15. MACEDO, S. M.; DE JESUS, R. M.; GARCIA, K. S.; HATJE, V.; DE S. QUEIROZ, A. F.; FERREIRA, S. L. C. Determination of total arsenic and arsenic

- (III) in phosphate fertilizers and phosphate rocks by HG-AAS after multivariate optimization based on Box-Behnken design. *Talanta*, 80 (2), 974–979, 2009.
16. MACHADO, R. C.; PEREIRA-FILHO, E. R.; NOGUEIRA, A. R. A. Strategy of sample preparation for arsenic determination in mineral fertilizers. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27 (7), 1273-1278, 2016.
 17. SOUZA, S. O.; DA COSTA, S. S. L.; SANTOS, D. M.; DOS SANTOS PINTO, J.; GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. P. H.; ARAUJO, R. G. O. Simultaneous determination of macronutrients, micronutrients and trace elements in mineral fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 96, 1–7, 2014.
 18. BAIKA, L. M.; SANTOS, E. J. Dos; HERRMANN, A. B.; GRASSI, M. T. Analytical Methods Analytical Methods Simultaneous Determination of As, Hg, Sb, and Se in Mineral Fertilizers using ultrasonic extraction and CVG-ICP OES. *Analytical Methods*, 8, 1–224, 2016.
 19. BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; FRANÇOIS, L. L.; DE JESUS, A.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; DESSUY, M. B.; DE ANDRADE, J. B. Investigation of spectral interferences in the determination of lead in fertilizers and limestone samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 101, 213–219, 2014.
 20. BORGES, A. R.; FRANÇOIS, L. L.; BECKER, E. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. Method development for the determination of chromium and thallium in fertilizer samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Microchemical Journal*, 119, 169–175, 2015.
 21. LIMA, A. F.; DA COSTA, M. C.; FERREIRA, D. C.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique. *Microchemical Journal*, 118, 40–44, 2015.
 22. LIMA, A. F.; LIMA, F. F.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Combination of sonication and heating for metal extraction from inorganic fertilizers prior to microwave-induced plasma spectrometry determinations. *Applied Acoustics*, 103, 124–128, 2016.
 23. MACHADO, R. C.; VIRGILIO, A.; AMARAL, C. D. B.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Evaluation of inductively coupled plasma tandem mass spectrometry for determination of as in agricultural inputs with high REE contents. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27 (11), 2076–2081, 2016.
 24. NUNES, L. C.; DE CARVALHO, G. G. A.; SANTOS, D.; KRUG, F. J. Determination of Cd, Cr and Pb in phosphate fertilizers by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 97, 42–48, 2014.
 25. ANDRADE, D. F.; PEREIRA-FILHO, E. R. Direct determination of contaminants and major and minor nutrients in solid fertilizers using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64 (41), p. 7890–7898, 2016.
 26. RESENDE, L. V. & NASCENTES, C. C. A simple method for the multi-elemental analysis of organic fertilizer by slurry sampling and total reflection X-ray fluorescence. *Talanta*, 147, 485–492, 2016.
 27. JANKOWSKI, K. J. & RESZKE, E. *Microwave induced plasma analytical spectrometry*. Cambridge: RSC Publishing, 2011.

Referências

28. GONÇALVES, D. A.; MCSWEENEY, T.; DONATI, G. Characteristics of a resonant iris microwave-induced nitrogen plasma. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 1097–1104, 2016.
29. DONATI, G. L.; AMAIS, R. S.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28, (5), 755, 2013.
30. ZHANG, Z. & WAGATSUMA, K. Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high-power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57 (8), 1247–1257, 2002.
31. LI, W.; SIMMONS, P.; SHRADER, D.; HERRMAN, T. J.; DAI, S. Y. Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer. *Talanta*, 112, 43–48, 2013.
32. AMAIS, R. S.; DONATI, G. L.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 106, 318–322, 2013.
33. KARLSSON, S.; SJÖBERG, V.; OGAR, A. Comparison of MP AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of sunflower (*Helianthus annuus*). *Talanta*, 135, 124–132, 2015.
34. NIEDZIELSKI, P.; KOZAK, L.; WACHELKA, M.; JAKUBOWSKI, K.; WYBIERALSKA, J. The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP-OES) in 23 elements determination in geological samples. *Talanta*, 132, 591–599, 2015.
35. NELSON, J.; GILLELAND, G.; POIRIER, L.; LEONG, D.; HAJDU, P.; LOPEZ-LINARES, F. Elemental analysis of crude oils using microwave plasma atomic emission spectroscopy. *Energy & Fuels*, 29 (9), 5587–5594, 2015.
36. OZBEK, N. & AKMAN, S. Determination of boron in Turkish wines by microwave plasma atomic emission spectrometry. *LWT - Food Science and Technology*, 61 (2), 532–535, 2015.
37. OZBEK, N.; KOCA, M.; AKMAN, S. A. Practical method for the determination of Al, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, and Zn in different types of vinegars by microwave induced plasma optical emission spectrometry. *Food Analytical Methods*, 9, 2246–2250, 2016.
38. LOWERY, K. L.; MCSWEENEY, T.; ADHIKARI, S. P.; LACHGAR, A.; DONATI, G. L. Signal correction using molecular species to improve biodiesel analysis by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 129, 58–62, 2016.
39. OZBEK, N. & AKMAN, S. Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties. *Food Chemistry*, 192, 295–298, 2016.
40. OZBEK, N. & AKMAN, S. Method development for the determination of calcium, copper, magnesium, manganese, iron, potassium, phosphorus and zinc in different types of breads by microwave induced plasma-atomic emission spectrometry. *Food Chemistry*, 200, 245–248, 2016.
41. TANABE, C. K.; HOPFER, H.; GILLELAND, G.; LIBA, A.; EBELER, S. USA. E.; NELSON, J. Total arsenic analysis in Californian wines with hydride generation-microwave plasma-atomic emission spectroscopy (HG-MP-AES). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31 (6), 1223–1227, 2016.

Referências

42. VIRGILIO, A.; GONÇALVES, D. A.; MCSWEENEY, T.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; DONATI, G. L. Multi-energy calibration applied to atomic spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 982, 31–36, 2017.
43. ALTHOFF, A. G.; WILLIAMS, C. B.; MCSWEENEY, T.; GONÇALVES, D. A.; DONATI, G. L. Microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) and standard dilution analysis to determine trace elements in pharmaceutical samples. *Applied Spectroscopy*, 71 (12), 2692-2698, 2017.
44. GALLEGO RÍOS, S.E.; PEÑUELA, G.A.; RAMÍREZ BOTERO, C.M. Method validation for the determination of mercury, cadmium, lead, arsenic, copper, iron, and zinc in fish through microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES). *Food Analytical Methods*, 10 (10), 3407–3414, 2017.
45. GUERRERO ESPERANZA, M.; YANEZ BARRIENTOS, E.; WROBEL, K.; ACEVEDO AGUILAR, F. J.; CORRALES ESCOBOSA, A. R.; WROBEL, K. Determination of total arsenic and speciation analysis in Mexican maize tortillas by hydride generation – microwave plasma atomic emission spectrometry and high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma – mass spectrometry. *Analytical Methods*, 9, (13), 2059–2068, 2017.
46. WILLIAMS, C. B.; WITTMANN, T. G.; MCSWEENEY, T.; ELLIOTT, P.; JONES, B. T.; DONATI, G. L. Dry ashing and microwave-induced plasma optical emission spectrometry as a fast and cost-effective strategy for trace element analysis. *Microchemical Journal*, 132, 15–19, 2017.
47. LI, M.; DENG, Y.; JIANG, X.; HOU, X. UV photochemical vapor generation-nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometric determination of nickel. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 33, 1086–1091, 2018.
48. WILLIAMS, C. B.; JONES, B. T.; DONATI, G. L. Naturally occurring molecular species used for plasma diagnostics and signal correction in microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 33, 1224-1232, 2018.
49. OLIVEIRA, A. F.; GONZALEZ, M. H.; NOGUEIRA, A. R. A. Use of multiple lines for improving accuracy, minimizing systematic errors from spectral interferences, and reducing matrix effects in MIP OES measurements. *Microchemical Journal*, 143, 326–330, 2018.
50. THOMAS, R. "Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners". 3ed. New York: CRC Press, 2013. p. 409.
51. LUM, T.-S. & SZE-YIN LEUNG, K. Strategies to overcome spectral interference in ICP-MS detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 1078–1088, 2016.
52. BALCAEN, L., BOLEA-FERNANDEZ, E., RESANO, M.; VANHAECKE, F. Inductively coupled plasma e tandem mass spectrometry (ICP-MS/ MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements e A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*, 894, 7–19, 2015.
53. AMAIS, R. S., VIRGILIO, A., SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) for overcoming molybdenum oxide interferences on Cd determination in milk. *Microchemical Journal*, 120, 64–68, 2015.
54. SUGIYAMA, N. & SHIKAMORI, Y. Removal of spectral interferences on noble metal elements using MS / MS reaction cell mode of a triple quadrupole ICP-MS. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 30, 2481-2487, 2015.
55. SUORANTA, T.; BOKHARI, S. N. H.; MEISEL, T.; NIEMELA, M.; PERAMAKI, P. Elimination of Interferences in the determination of palladium, platinum and

- rhodium mass fractions in moss samples using ICP-MS/MS. *Geostandards Geoanalytical Research.*, 40, 559 – 569, 2016.
56. SUGIYAMA, N. & NAKANO, K. Reaction data for 70 elements using O₂, NH₃ and H₂ gases with the Agilent 8800 triple quadrupole ICP-MS. Technical note. Agilent Technologies, 1–14, 2014.
 57. VIRGILIO, A.; AMAIS, R. S.; AMARAL, C. D. B.; Fialho, L. L.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. Reactivity and analytical performance of oxygen as cell gas in inductively coupled plasma tandem mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 126, 31–36, 2016.
 58. BOLEA-FERNANDEZ, E.; BALCAEN, L.; RESANO, M.; VANHAECKE, F. Overcoming spectral overlap via inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). A tutorial review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32, 1660 – 1679, 2017.
 59. RESANO, M.; ARAMENDÍA, M.; BELARRA, M. A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29 (12), 2229–2250, 2014.
 60. KURFÜRST, U. "Solid sample analysis: direct and slurry sampling using GFAAS and ETV-ICP". Berlin: Springer-Verlag, 1998.
 61. BARROS, A. I.; VICTOR DE BABOS, D.; FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J. A. Effect of different precursors on generation of reference spectra for structural molecular background correction by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: Determination of antimony in cosmetics. *Talanta*, 161, 547–553, 2016.
 62. SOUZA, S. O.; FRANÇOIS, L. L.; BORGES, A. R.; VALE, M. G. R.; ARAUJO, R. G. O. Determination of copper and mercury in phosphate fertilizers employing direct solid sampling analysis and high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 114, 58–64, 2015.
 63. BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; LEQUEUX, C.; VALE, M. G. R.; FERREIRA, S. L. C.; WELZ, B. Method development for the determination of cadmium in fertilizer samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and slurry sampling. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66 (7), 529–535, 2011.
 64. VIGNOLA, F., BORGES, D. L. G., CURTIUS, A. J., WELZ, B.; BECKER-ROSS, H. Simultaneous determination of Cd and Fe in sewage sludge by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sampling. *Microchemical Journal*, 95, 333–336, 2010.
 65. DOS SANTOS, L. M. G.; WELZ, B.; ARAUJO, R. G. O.; JACOB, S. do C.; VALE, M. G. R.; MARTENS, A.; GONZAGA MARTENS, I. B.; BECKER-ROSS, H. Simultaneous Determination of Cd and Fe in Beans and Soil of Different Regions of Brazil Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Direct Solid Sampling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (21), 10089–10094, 2009.
 66. DOS SANTOS, L. M. G.; ARAUJO, R. G. O.; WELZ, B.; JACOB, S. do C.; VALE, M. G. R.; BECKER-ROSS, H. Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 78 (2), 577–583, 2009.
 67. GÓMEZ-NIETO, B., GISMERA, J., SEVILLA, T.; PROCOPIO, J. R. Simultaneous and direct determination of iron and nickel in biological solid

Referências

- samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 116, 860–865, 2013.
68. SOARES, B. M.; SANTOS, R. F.; BOLZAN, R. C.; MULLER, E. I.; PRIMEL, E. G.; DUARTE, F. A. Simultaneous determination of iron and nickel in fluoropolymers by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 160, 454–460, 2016.
69. DITTERT, I. M.; SILVA, J. S. A.; ARAUJO, R. G. O.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; BECKER-ROSS, H. Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64 (6), 537–543, 2009.
70. DITTERT, I. M.; SILVA, J. S. A.; ARAUJO, R. G. O.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; BECKER-ROSS, H. Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25, 590, 2010.
71. QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; LEPRI, F. G.; BORGES, D. L. G.; WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; CURTIUS, A. J. Evaluation of brazilian and venezuelan crude oil samples by means of the simultaneous determination of Ni and V as their total and non-volatile fractions using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Energy and Fuels*, 24 (11), 5907–5911, 2010.
72. RESANO, M., FLÓREZ, M. DEL R., QUERALT, I.; MARGUÍ, E. Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 105, 38–46, 2015.
73. RELLO, L., LAPEÑA, A. C., ARAMENDÍA, M., BELARRA, M. A.; RESANO, M. A dried urine spot test to simultaneously monitor Mo and Ti levels using solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 81, 11–19, 2013.
74. BOSCHETTI, W.; BORGES, A. R.; DUARTE, A. T.; DESSUY, M. B.; VALE, M. G. R.; DE ANDRADE, J. B.; WELZ, B. Simultaneous determination of Mo and Ni in wine and soil amendments by HR-CS GF AAS. *Analytical Methods*, 6 (12), 4247–4256, 2014.
75. DE BABOS, D. V.; BECHLIN, M. A.; BARROS, A. I.; FERREIRA, E. C.; NETO, J. A. G.; DE OLIVEIRA, S. R. Cobalt internal standard for Ni to assist the simultaneous determination of Mo and Ni in plant materials by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry employing direct solid sample analysis. *Talanta*, 152, 457–462, 2016.
76. RESANO, M.; BOLEA-FERNÁNDEZ, E.; MOZAS, E.; FLÓREZ, M. R.; GRINBERG, P.; STURGEON, R. E. Simultaneous determination of Co, Fe, Ni and Pb in carbon nanotubes by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28 (5), 657, 2013.
77. LEAO, D. J.; JUNIOR, M. M. S.; BRANDAO, G. C.; FERREIRA, S. L. C. Simultaneous determination of cadmium, iron and tin in canned foods using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 153, 45–50, 2016.

Referências

78. OZBEK, N. & OZCAN, M. Simultaneous determination of Co, Al and Fe by HR CS-GFAAS. *Talanta*, 148, 17–21 2016.
79. ZAMBRZYCKA-SZELEWA, E.; LULEWICZ, M.; GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ, B. Simultaneous determination of rhodium and ruthenium by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 133, 81–87, 2017.
80. BOSCHETTI, W.; ORLANDO, M.; DULLIUS, M.; DESSUY, M. B.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; ANDRADE, J. B. Sequential and simultaneous determination of four elements in soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic and molecular absorption spectrometry. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 1269–1277, 2016.
81. DEDINA, J. & TSALEV, D. L. "Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry". New York: John Wiley & Sons, 1995. p. 526.
82. D'ULIVO, A. Mechanisms of chemical vapor generation by aqueous tetrahydridoborate. Recent developments toward the definition of a more general reaction model. *Spectrochimica Acta - Part B*, 119, 91–107, 2016.
83. TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P.; CAMPOS, R. C. De. A geração química de vapor em espectrometria atômica. *Química Nova*, 25 (6), 1132–1144, 2002.
84. WELNA, M.; SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; POHL, P. Critical evaluation of strategies for single and simultaneous determinations of As, Bi, Sb and Se by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, 167, 217–226, 2017.
85. VANDECASTEELE, C. & BLOCK, C. B. "Modern methods for trace element determination". New York: John Wiley & Sons, 1993. p. 330.
86. JANKOWSKI, K. & RESZKE, E. Recent developments in instrumentation of microwave plasma sources for optical emission and mass spectrometry: Tutorial review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28, (8), 1196, 2013.
87. MATUSIEWICZ, H. & GOLIK, B. Determination of major and trace elements in biological materials by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES) following tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solubilization. *Microchemical Journal*, 76 (1), 23–29, 2004.
88. MATUSIEWICZ, H. & ŚLACHCIŃSKI, M. Method development for simultaneous multi-element determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg by microwave induced plasma- optical emission spectrometry using integrated continuous-microflow ultrasonic nebulizer-hydride generator sample introduction system. *Microchemical Journal*, 95, 213–221, 2009.
89. MCLAUGHLIN, R. L. J. & BRINDLE, I. D. A new sample introduction system for atomic spectrometry combining vapour generation and nebulization capacities. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 1540–1548, 2012.
90. MATUSIEWICZ, H. & ŚLACHCIŃSKI, M. Simultaneous determination of hydride forming (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg and non-hydride forming (Ca, Fe, Mg, Mn, Zn) elements in sonicate slurries of analytical samples by microwave induced plasma optical emission spectrometry with dual-mode sample. *Microchemical Journal*, 86, 102–111, 2007.
91. POHL, P. Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23 (2), 87–101, 2004.
92. D'ULIVO, A.; MARCUCCI, K.; BRAMANTI, E.; LAMPUGNANI, L.; ZAMBONI, R. Studies in hydride generation atomic fluorescence determination of selenium and tellurium. Part 1 - self interference effect in hydrogen telluride generation

Referências

- and the effect of KI. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55 (8), 1325–1336, 2000.
93. POHL, P. & ZYRNICKI, W. Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 468, 71–79, 2002.
94. EPSTEIN, E. "Silicon in plants: Facts vs. Concepts". IN: *Silicon in Agriculture*. DATNOFF, L. E.; SNYDER, G. H. KORNDÖRFER, G. H. *Stud. Plant Sci.*, 8, 1–15 2001.
95. TUBANA, B. S.; BABU, T.; DATNOFF, L. E. A review of silicon in soils and plants and its role in us agriculture: History and future perspectives. *Soil Science*, 181 (9-10), 393–411, 2016.
96. GÓMEZ-NIETO, B.; GISMERA, M. J.; SEVILLA, M. T.; COFRADES, S.; FREIRE, M. PROCOPIO, J. R. Straightforward silicon determination in water-in-oil-in-water emulsions used for silicon supplementations in food by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 148, 44–50, 2018.
97. HAYSOM, M. B. & OSTATEK-BOCZYNSKI, Z. A. Rapid, wet oxidation procedure for the estimation of silicon in plant tissue. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37, 2299–2306, 2006.
98. KRASKA, J. E. & BREITENBECK, G. A. Simple, robust method for quantifying silicon in plant tissue. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41, 2075–2085, 2010.
99. BARROS, J. A. V. A., DE SOUZA, P. F., SCHIAVO, D. & NÓBREGA, J. A. Microwave-assisted digestion using diluted acid and base solutions for plant analysis by ICP OES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 337–343, 2016.
100. TABER, H. G., SHOGREN, D. & GANG, L. Extraction of silicon from plant tissue with dilute HCl and HF and measurement by modified inductive coupled argon plasma procedures. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33, 1661–1670, 2002.
101. FENG, X., WU, S., WHARMBY, A. & WITTMEIER, A. Microwave digestion of plant and grain standard reference materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 939–946, 1999.
102. BRENNER, I. B., ZANDER, A., COLE, M. & WISEMAN, A. Comparison of Axially and Radially Viewed Inductively Coupled Plasmas for Multi-element Analysis: Effect of Sodium and Calcium. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, 897–906, 1997.
103. SCHEFFLER, G. L. & POZEBON, D. Advantages and effects of nitrogen doping into the central channel of plasma in axially viewed-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 789, 33–40, 2013.
104. SCHEFFLER, G. L.; POZEBON, D.; BEAUCHEMIN, D. A comparative study of sheathing devices to increase robustness in inductively coupled plasma optical emission spectrometry via a nitrogen flow. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 1–346, 2016.
105. EURACHEM. "Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2ed. 2014.
106. MAKONNEN, Y. & BEAUCHEMIN, D. An argon-nitrogen-hydrogen mixed-gas plasma as a robust ionization source for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*. 99, 87–93, 2014.

Referências

107. WILLIAMS, C. B.; JONES, B. T.; DONATI, G. L. Naturally occurring molecular species used for plasma diagnostics and signal correction in microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 33, 1224-1232, 2018.
108. TODOLÍ, J. L.; GRAS, L.; HERNANDIS, V.; MORA, J. Elemental matrix effects in ICP-AES. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 (2), 142–169, 2002.
109. ARAI, Y.; SATO, S.; Wagatsuma, K. Emission spectrometric analysis using an okamoto-cavity microwave-induced plasma with nitrogen-oxygen mixed gas. *ISIJ International*, 53, 1993–1999, 2013.
110. MONTASER, A.; FASSEL, V. A.; ZALEWSKI, J. Critical comparison of Ar and Ar/N₂ inductively coupled plasmas as excitation sources for atomic emission spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 35, 292–302, 1981.
111. BEAUCHEMIN, D. & CRAIG, J. M. Investigations on mixed-gas plasmas produced by adding nitrogen to the plasma gas in ICP-MS. *Spectrochimica Acta*, 46B, 603-614, 1991.
112. GONCALVES, D. A.; MCSWEENEY, T.; SANTOS, M. C.; JONES, B. T.; DONATI, G. L. Standard dilution analysis of beverages by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 909, 24–29, 2016.
113. ELLISON, S. L. R. & Thompson, M. Standard additions: myth and reality. *Analyst*, 133, 992-997, 2008.
114. VIRGÍLIO, A.; NÓBREGA, J. A.; DONATI, G. L. Multi-isotope calibration for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410, 1157–1162, 2017.
115. RAVINDRA, K.; BENCS, L.; VAN GRIEKEN, R. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of The Total Environment*, 318 (1-3), 1–43, 2004.
116. RAO, C. R. .; REDDI, G. . Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19 (9), 565–586, 2000.
117. SULTAN, K.; SHAZILI, N. A.; PEIFFER, S. Distribution of Pb, As, Cd, Sn and Hg in soil, sediment and surface water of the tropical river watershed, Terengganu (Malaysia). *Journal of Hydro-environment Research*, 5 (3), 169–176, 2011.
118. AL-HUSAINI, I.; ABDUL-WAHAB, S.; AHAMAD, R.; CHAN, K. Levels of Cd , Cu, Pb and V in marine sediments in the vicinity of the Single Buoy Moorings (SBM3) at Mina Al Fahal in the Sultanate of Oman. *Marine Pollution Bulletin*, 83, 337–342, 2014.
119. HOUK, R. S.; FASSEL, V. A.; FLESCH, G. D.; SVEC, J. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Anal. Chem.*, 52, 2283–2289, 1980.
120. DJINGOVA, R.; HEIDENREICH, H.; KOVACHEVA, P.; MARKERT, B. On the determination of platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion. *Analytica Chimica Acta*, 489 (2), 245–251, 2003.
121. MÜLLER, M. & HEUMANN, K. G. Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt , Pd , Ru , Ir) in environmental samples. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 368 (1), 109–115, 2000.

Referências

122. VANHAECKE, F.; RESANO, M.; MOENS, L. Determination of Platinum and Rhodium in Environmental Matrixes by Solid Coupled Plasma Mass Spectrometry used in combination with inductively coupled plasma. *Analytical Chemistry*, 74, 6040–6048, 2002.
123. HSU, W.-H.; JIANG, S.-J.; SAHAYAM, A. C. Determination of Pd, Rh, Pt, Au in road dust by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling. *Analytica Chimica Acta*, 794, 15–19, 2013.
124. RAUCH, S.; MOTELICA-HEINO, M.; MORRISON, G. M.; DONARD, O. F. X. Critical assessment of platinum group element determination in road and urban river sediments using ultrasonic nebulisation and high resolution ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15 (4), 329–334, 2000.
125. ROCHA, D. L.; BATISTA, A. D.; ROCHA, F. R. P.; DONATI, G. L.; NÓBREGA, J. A. Greening sample preparation in inorganic analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 45, 79–92, 2013.
126. BELARRA, M. A., RESANO, M., VANHAECKE, F.; MOENS, L. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: What for and how? *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21, 828–839, 2002.
127. BECKER, J. S., MATUSCH, A.; WU, B. Bioimaging mass spectrometry of trace elements - recent advance and applications of LA-ICP-MS: A review. *Analytica Chimica Acta*, 835, 1–18, 2014.
128. RESANO, M., FLÓREZ, M. R.; GARCÍA-RUIZ, E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities. *Spectrochimica Acta Part B At. Spectroscopy*, 88, 85–97, 2013.
129. RESANO, M., ARAMENDÍA, M., GARCIA-RUIZ, E.; BELARRA, M. A. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of Au in samples of various natures. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 479-481, 2005.