

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Avaliação do uso de múltiplas linhas para a determinação de metais por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

DANIELA SCHIAVO*

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

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

Co-orientador: Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho

* bolsista CAPES (de 03/2007 a 01/2009)

São Carlos – SP

2010

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

S329au

Schiavo, Daniela.

Avaliação do uso de múltiplas linhas para a determinação de metais por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente / Daniela Schiavo. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

86 f.

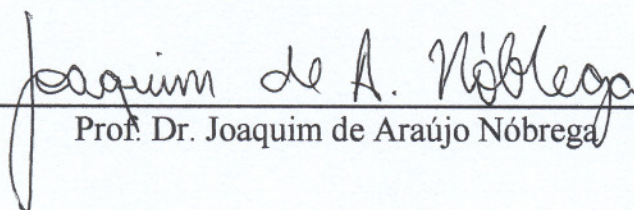
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

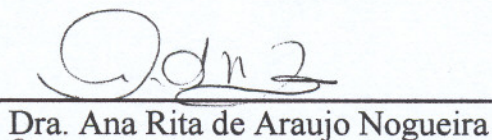
1. ICP-OES. 2. Metais. 3. Somatória. I. Título.

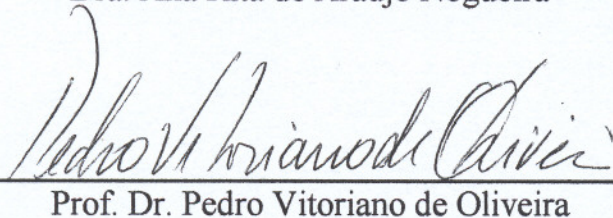
CDD: 543.0858 (20^a)

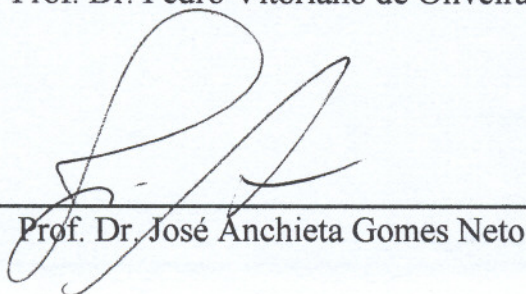
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

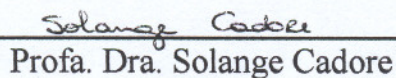
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata Daniela Schiavo, realizada em 11 de junho de 2010:


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega


Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira


Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira


Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto


Profa. Dra. Solange Cadore

À Deus pela vida, pelas oportunidades que surgiram, proteção e força nos momentos difíceis.

À minha mãe, Mariza, pelo apoio, incentivo, dedicação, carinho e amor.

À minha avó, Milza (*in memoriam*), por ter me criado com tanto amor, dedicação e carinho.....muitas saudades.

Ao meu irmão, Gustavo, pelo companheirismo, amizade e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega pela orientação, amizade, incentivo, apoio, paciência e pelas valiosas conversas e conselhos ao longo desses sete anos de convivência.

Ao Prof. Dr. Edenír Rodrigues Pereira Filho pela colaboração no trabalho realizado, sugestões, amizade e paciência.

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

Aos meus “tios” Milton e Dirce pela preocupação, atenção e carinho.

A Magali, Egberto e Angélica que me receberam em São Paulo e foram fundamentais na minha adaptação.

A todos os amigos do Grupo de Análise Instrumental Aplicada: Amália, Ana Beatriz, Caio, Carla Bossu, Eveline, Gilberto, Kelber, Luana, Lucimar, Marcelo, Mário, Natália, Rodolfo, Patrícia, Poliana, Renata, Rodrigo, Silmara, Silvia e Wladiana e aos ex-Gaia: Adriana, Alexandra, Allen, Andréa Oliveira, Andréa, Carla Crispino, Carolina, Catarinie, Cláudia, Edilene, Edivan, Fabiana, Fernanda, Flávia, José Augusto, Juliana, Kelly, Larissa, Marcos, Marcos S. Gomes, Mirian, Sherlan, Silvéria, Simone e Telma pelas risadas, sugestões, apoio e amizade.

Em especial agradeço ao George pela paciência, ensinamentos e amizade. A Lilian pela amizade, colaboração, conversas e ótima convivência. A Letícia pela amizade. A Clésia pela amizade e ensinamentos. Ao Edivaldo pela amizade e risadas. Ao Fernando Vitorino pelo apoio, incentivo, amizade e ensinamentos. Vocês distantes ou não sempre me ajudaram e cada vez se mostraram amigos de verdade.

Aos amigos do Departamento de Química.

Aos colegas de CCDM: Fernando, Rose, Juninho e Telma pela paciência, apoio e amizade.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pela oportunidade e contribuição para a minha formação acadêmica. Em especial as Professoras Quézia e Regina pela amizade.

Aos funcionários do Departamento de Química, às secretárias da Pós-Graduação: Ariane, Cristina e Luciani pelo atendimento e ajuda e em especial a técnica Dorai e Célia pela amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pela oportunidade.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudo concedida.

MUITO OBRIGADA

LISTA DE ABREVIATURAS

- **ICP OES:** Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
- **CCD:** Detector de carga acoplada
- **CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente
- **HEN:** Nebulizador de alta eficiência
- **DIHEN:** Nebulizador de injeção direta de alta eficiência
- **PEN:** Nebulização pneumática com extensão do tubo central
- **LOD:** Limite de detecção
- **LOQ:** Limite de quantificação
- **ITV:** Vaporização na tocha
- **ETV-ICP-OES:** Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente e vaporização eletrotérmica
- **ETAAS:** Espectrometria de absorção atômica com vaporização eletrotérmica
- **HI-ETV:** Vaporização eletrotérmica com aquecimento induzido
- **DHGN:** Nebulizador para a geração direta de hidretos
- **PCR:** Regressão por componentes principais
- **MASTER:** Multi-element Analysis, Selection Tool for Enhanced Reliability
- **PRESS:** Soma dos quadrados dos resíduos de previsão
- **RMSEP:** Raiz quadrada da soma dos quadrados dos resíduos de previsão
- **BEC:** Concentração equivalente ao sinal de fundo
- **ICP-MS:** Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente
- **VUV:** Ultravioleta no vácuo
- **NIR:** Infravermelho próximo

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.2.1. Parâmetros operacionais do ICP OES com diferentes sistemas de introdução de amostra.....	20
Tabela 4.2.2. Características e parâmetros operacionais do ICP OES.....	21
Tabela 4.2.3. Elementos, respectivas linhas de emissão e intensidades relativas.....	22
Tabela 4.5.1. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição em forno de microondas com cavidade.....	25
Tabela 5.1.1. Resultados na ausência e presença de concomitantes para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb e Zn com a melhor combinação de linhas de emissão e a comparação com a linha de emissão mais intensa para cada elemento (marcada com o asterisco).....	28
Tabela 5.2.1. Limites de detecção e quantificação para Cd na presença de concomitantes empregando potência de 1,0 kW e tempos de integração de sinal de 1 e 10 s.....	31
Tabela 5.2.2. Limites de detecção e quantificação para Cd na presença de concomitantes empregando potência de 1,2 kW e tempos de integração de sinal de 1 e 10 s.....	31
Tabela 5.2.3. Frequência analítica e consumo de argônio.....	31
Tabela 5.2.4. Limites de detecção e quantificação para Pb na presença de concomitantes empregando diferentes parâmetros operacionais.....	32
Tabela 5.2.5. Limites de detecção obtidos para diferentes sistemas de introdução de amostras com diferentes parâmetros operacionais do instrumento na presença de concomitantes.....	35
Tabela 5.3.1. Limites de detecção obtidos com medidas com múltiplas linhas de emissão para Cr comparando com os valores encontrados na literatura.....	43

Tabela 5.4.1. Avaliação da exatidão: Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb, U e Zn concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinado (det.), certificado (cert.) e recuperação para a melhor combinação de linhas de emissão e a linha de emissão mais intensa empregando material de referência certificado para águas (R.S.D., $n = 3$).....	45
Tabela 5.4.2. Limites de detecção e quantificação, PRESS e RMSEP obtidos para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb, U e Zn.....	46
Tabela 5.4.3. Concentrações médias e desvio padrão para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb, U e Zn determinados nas amostras de água ($n = 3$).....	47
Tabela 5.4.4. Concentrações obtidas para Co nas amostras de água que apresentaram concentrações entre o LOD e LOD por ICP OES e ICP-MS.....	49
Tabela 5.4.5. Avaliação da exatidão empregando medidas em múltiplas linhas de emissão para material de referência certificado de águas (as linhas consideradas outliers estão com asterisco).....	51
Tabela 5.5.1. Avaliação da exatidão para Al, Cd, Co, Cr, Mn e Zn concentração (mg kg^{-1}), determinado (det.), certificado (cert.) e recuperação para a melhor combinação de linhas de emissão e a linha de emissão mais intensa empregando material de referência certificado de folhas de tomateiro (R.S.D., $n = 3$).....	55
Tabela 5.5.2. Avaliação da exatidão: Al, Mn e Zn concentração (mg kg^{-1}), determinado (det.), certificado (cert.) e recuperação para a melhor combinação de linhas de emissão e a linha de emissão mais intensa empregando material de referência certificado de músculo bovino (R.S.D., $n = 3$).....	56
Tabela 5.5.3. Avaliação do ambiente espectral (I.R.: intensidade relativa, interf.: interferente, cert.: certificado e det.: determinado).....	57

Tabela 5.5.4. Avaliação da exatidão: Al e Mn concentração (mg kg^{-1}), determinado (det.), certificado (cert.) e recuperação para a melhor combinação de linhas de emissão e a linha de emissão mais intensa empregando material de referência certificado de folhas de tomateiro utilizando a estratégia de compatibilização de matriz (R.S.D., $n = 3$).....64

Tabela 5.5.5. Avaliação da exatidão empregando medidas em múltiplas linhas de emissão para Al, Cd, Co, Cr, Mn e Zn em material de referência certificado de tecido vegetal (as linhas consideradas outliers marcadas com asterisco).....65

Tabela 5.5.6. Avaliação da exatidão empregando medidas em múltiplas linhas de emissão para material de referência certificado de músculo bovino empregando soluções de calibração em meio aquoso (as linhas consideradas outliers estão com asterístico).....67

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.2.1. (a) ICP OES Vista AX; (b) detalhe da configuração axial.....19

Figura 5.3.1. Limites de detecção obtidos para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb e Zn na ausência e presença de concomitantes para a somatória das 6 (seis) linhas de emissão selecionadas (todos, azul), para a combinação de linhas com menor valor de RMSEP (vermelho), para a combinação de linhas com menores LODs (amarelo) e para a linha de emissão mais intensa (verde), respectivamente.....37

RESUMO

AVALIAÇÃO DO USO DE MÚLTIPLAS LINHAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE

Este projeto de pesquisa visou avaliar a utilização de somatória das intensidades dos sinais de múltiplas linhas de emissão em espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) para análises químicas inorgânicas. O arranjo instrumental com sistema óptico Littrow com rede de difração Echelle e detector de estado sólido possibilita a execução de medidas rápidas em múltiplas linhas de emissão. A combinação de duas ou mais linhas de emissão para cada elemento possibilita a diminuição de erros sistemáticos causados por interferências espectrais e efeitos matriciais, melhores limites de detecção, precisão e exatidão. Neste trabalho, várias linhas de emissão foram selecionadas para a determinação de Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb, U e Zn em diferentes condições de operação do equipamento. Além disso, parâmetros para a avaliação do modelo de calibração (PRESS – soma dos quadrados dos resíduos de previsão e RMSEP – raiz quadrada da soma dos quadrados dos resíduos de previsão) foram calculados para selecionar qual combinação de linhas de emissão fornece melhor exatidão com menor erro. No total, foram efetuadas 63 diferentes combinações de linhas de emissão para cada elemento. Menores limites de detecção (LOD) foram obtidos com múltiplas linhas, 7,1; 0,5; 6,9; 0,042; 12,9; 28,1 e 6,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (n=10) para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb e Zn, respectivamente, na presença de concomitantes. Os LODs obtidos para as linhas de emissão mais intensas foram 15,9; 0,7; 8,4; 0,074; 22,5; 26,2; 9,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ (n = 10) para a mesma sequência de elementos na presença de concomitantes. A avaliação da exatidão baseada em medidas de múltiplas linhas de emissão foi comprovada através do emprego de materiais de referência certificado de águas (Lot#005914 - High-Purity Standards), tecido vegetal (folhas de tomateiro, NIST - 1573a) e tecido animal (músculo bovino, NIST 8414). A partir dos parâmetros de desempenho concluiu-se que a somatória das intensidades de várias linhas de emissão se mostrou viável para a determinação de alguns elementos de acordo com a legislação vigente (Resolução CONAMA nº357) para águas. Além disso, medidas em múltiplas linhas de emissão podem ser uma ferramenta útil para auxiliar a verificação da exatidão em ICP OES. Contudo para matrizes mais complexas deve-se avaliar o ambiente espectral, pois a seleção das linhas de emissão depende criticamente desse parâmetro.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE USE OF MULTIPLE LINES FOR DETERMINATION OF METALS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY

The aim of this thesis was the evaluation of the use of multiple lines for determination of metals by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) with Littrow optical system, Echelle polychromator and CCD solid-state detector. This instrument arrangement allows fast simultaneous measurements of several spectral lines. The combination of more than two emission lines for each element led to advantages as the minimization of systematic errors caused by spectral interferences and matrix effects, improvement of the figures of merit such as limits of detection (LOD) and quantification (LOQ), and better accuracy for determination of metals in water samples. In this work, several spectral lines were combined for the determination of Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb, U and Zn and different operating conditions were evaluated. Afterwards, parameters for evaluation of the calibration model were calculated to select which combination of emission lines provided the best accuracy (lowest values of PRESS – Predicted error sum of squares and RMSEP – Root means square error of prediction). A total of 63 different combinations of emission lines were evaluated for each element. Lower limits of detection (LOD) were obtained with multiple lines, *i. e.*, 7.1, 0.5, 6.9, 0.042, 12.9, 28.1 and 6.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 10$) for Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb and Zn, respectively, in the presence of concomitants. The LODs obtained for the most intense emission line were 15.9, 0.7, 8.4, 0.074, 22.5, 26.2 and 9.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 10$) for these same sequence of elements in the presence of concomitants. The evaluation of the accuracy of the developed procedure was demonstrated using one water certified reference material (Lot#005914 – High-Purity Standards), Tomato Leaves (NIST 1573a) and Bovine Muscle (NIST 8414). Based on the figures of merit it can be concluded that the use of multiple lines improved the sensitivity making feasible the determination of analytes according to the target values required for the current environmental legislation for water samples (CONAMA resolution n° 357) and this approach can also be employed as a tool to verify the accuracy of an analytical procedure using ICP OES. However, the selection of the emission lines is critically dependent on the matrix complexity and consequently on the resulting spectral environment, and these effects were more pronounced when working with digests of plant and animal tissues.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – OBJETIVO.....	4
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 – Estratégias instrumentais para o aumento de sensibilidade em espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.....	7
3.2 – Utilização de múltiplas linhas de emissão para cada analito em medidas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.....	13
4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	17
4.1 – Materiais.....	18
4.2 – Avaliação das condições de operação do instrumento.....	19
4.3 – Avaliação da estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão.....	23
4.4 – Amostras.....	24
4.5 – Preparo dos materiais de referência certificado.....	24
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1 – Avaliação da estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão.....	27
5.2 – Avaliação das condições de operação do equipamento.....	30
5.3 – Avaliação dos parâmetros de desempenho empregando a estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão.....	36
5.4 – Determinação de metais em amostras de água empregando o uso da estratégia de somatória de múltiplas linhas de emissão.....	43
5.5 – Avaliação do ambiente espectral.....	53
6 – CONCLUSÕES.....	68
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
APÊNDICE.....	80

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) é uma técnica amplamente utilizada devido a sua capacidade de determinar vários elementos simultaneamente, o que viabiliza sua utilização em laboratórios de análises químicas para as mais diversas aplicações (indústrias metalúrgica, agrícola, alimentos, fertilizantes etc).

O princípio da técnica se baseia na geração de átomos e íons excitados em um plasma de argônio. As espécies excitadas retornam ao estado fundamental, emitindo linhas em múltiplos comprimentos de onda que são separadas por um policromador e cujas intensidades são medidas por um sistema de detecção.¹

Os primeiros espectrômetros foram comercialmente introduzidos em 1974 e no Brasil a partir de 1976.²⁻⁴ A partir de então, houve o desenvolvimento de novos componentes ópticos, recursos eletrônicos e sistemas de detecção. No início dos anos 90 surgiram os espectrômetros com sistema óptico Littrow com rede de difração Echelle e detector de estado sólido (CCD) que possibilitou a medida rápida e simultânea de várias linhas de emissão por elemento. Dependendo do arranjo instrumental, podem ser atingidos limites de detecção da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, porém determinações na faixa de mg L^{-1} são mais frequentes.¹

O critério para a seleção de linhas de emissão empregadas em análises quantitativas considera a sensibilidade e ausência de interferências espectrais no comprimento de onda selecionado. A estabilidade do plasma durante a medida é importante, portanto, o critério de seleção pode mudar se forem determinados elementos majoritários ou minoritários^{5,6}. Com a utilização de duas ou mais linhas de emissão por elemento pode-se escolher aquela isentas de interferências espectrais e efeitos de matriz, diminuindo erros sistemáticos, aumentando a precisão e exatidão. Esses efeitos de matriz são mudanças que ocorrem no comportamento do analito devido à presença de espécies majoritárias na amostra. Ácidos, elementos facilmente ionizáveis e elevados teores de carbono residual após digestão da amostra são frequentemente os fatores responsáveis pelos efeitos matriciais em ICP OES.⁷⁻⁹

Além disso, é possível melhorar algumas figuras de mérito que são usadas para caracterizar um método analítico em ICP OES, tais como sensibilidade, limites de detecção e quantificação, faixa linear de calibração, precisão e exatidão.¹⁰

Nesta tese de doutorado foi avaliado o uso de múltiplas linhas espectrais para a determinação de metais em amostras de água. No Brasil, o CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, é o órgão oficial responsável pelo estabelecimento de normas e padrões

relativos ao controle de qualidade do meio ambiente com vistas ao uso racional dos recursos ambientais, principalmente hídricos.

De acordo com a resolução CONAMA n° 357, publicada e em vigor a partir de março de 2005, reduziu-se ainda mais a concentração máxima permitida de alguns constituintes químicos em corpos d'água comparativamente à resolução anterior de 1986. Segundo a resolução CONAMA n° 357 as águas são classificadas como doces, salobras e salinas e seus níveis de qualidade devem ser assegurados de acordo com o uso específico para atender as necessidades da comunidade, o que requer procedimentos e técnicas analíticas com elevadas sensibilidades e baixos limites de detecção.^{11,12}

Medidas empregando múltiplos comprimentos de onda proporcionam uma maior quantidade de informação podendo eventualmente possibilitar uma melhora na qualidade dos resultados analíticos. Por exemplo, diferentes comprimentos de onda resultariam em distintas faixas lineares de calibração e, conseqüentemente, a possibilidade de medidas de analitos em amplas faixas lineares de calibração sem a necessidade de diluições sucessivas da amostra.

Portanto, considerando-se a necessidade de técnicas instrumentais com alta sensibilidade e rapidez para análise de amostras ambientais com precisão e exatidão, buscou-se avaliar se o ICP OES com configuração axial aliado à estratégia da somatória das intensidades de várias linhas de emissão possibilitaria expandir as potencialidades dessa técnica multielementar, tornando-a ainda mais abrangente e robusta para análises de rotina.

Capítulo 2

OBJETIVO

2 - OBJETIVO

Este estudo teve como objetivo avaliar se o ICP OES com configuração axial aliado à estratégia de somatória das intensidades de várias linhas de emissão possibilitaria ampliar a capacidade analítica dessa técnica instrumental. Além disso, buscou-se avaliar se a utilização de medidas em múltiplas linhas poderia atuar como uma ferramenta complementar para verificar a exatidão de um método analítico em ICP OES. Portanto, a hipótese desta tese é que a somatória das intensidades de várias linhas de emissão iônicas e atômicas, simultaneamente medidas para cada elemento, possibilitaria expandir a capacidade analítica de um ICP OES.

Capítulo 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Estratégias instrumentais para o aumento de sensibilidade em espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

Geralmente, amostras líquidas são empregadas para medidas em ICP OES. A introdução da amostra líquida é realizada através de nebulizadores que convertem a solução em um aerossol. Esse aerossol é gerado dentro da câmara de nebulização para a seleção do tamanho de gota a ser introduzido no plasma. As gotas maiores são removidas da câmara de nebulização e as gotas menores alcançam o plasma. As propriedades físicas da amostra, tais como viscosidade e tensão superficial causam variações na vazão de aspiração e nebulização da solução, enquanto que mudanças na densidade e volatilidade alteram a massa de solução transportada para o plasma.^{7,13,14} Além disso, dependendo das características do nebulizador, podem ocorrer alterações no tamanho e distribuição dos aerossóis.⁷ Dessa forma, o sistema de introdução de amostras pode ser considerado um obstáculo para melhorar os parâmetros de desempenho em ICP OES.

Mermert^{15,16} destacou o crescimento do emprego de ICP OES para análises elementares de rotina, porém, mencionou a necessidade de melhorar o processamento de dados e a instrumentação envolvendo, principalmente, o sistema de introdução de amostras, isto é, a versatilidade, a eficiência no transporte e a capacidade para análise direta de sólidos e suspensões.

Nessa revisão sobre estratégias instrumentais para o aumento de sensibilidade em ICP OES buscou-se apenas destacar alguns trabalhos que propuseram alternativas instrumentais para a melhoria desse parâmetro.

Dentre as estratégias instrumentais envolvendo o sistema de introdução de amostras Worsettapong e colaboradores¹⁷ combinaram micro colunas para pré concentração com nebulizador ultrassônico para a determinação de V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb e U em amostras de água mineral e marinhas. A sensibilidade foi 400 vezes melhor empregando micro-colunas para pré concentração com nebulizador ultrassônico quando comparada aos nebulizadores pneumáticos convencionais. O nebulizador ultrassônico aumenta a quantidade de aerossol que alcança o plasma. Em alguns laboratórios, esse nebulizador é utilizado para análises de rotina, principalmente em determinações de elementos ao nível de traços em amostras de águas, ou até mesmo para amostras mais complexas, como por exemplo para amostras de rochas decompostas por fusão.¹⁸

Desboeufs e colaboradores avaliaram dois sistemas de introdução de amostra para um ICP OES com configuração axial. O primeiro sistema era composto por um nebulizador concêntrico e uma câmara de nebulização ciclônica, enquanto o segundo sistema era composto por um nebulizador ultrassônico e um sistema de dessolvatação. Tal como esperado, o melhor desempenho foi atingido com o sistema com nebulização ultrassônica (estabilidade e sensibilidade). Além disso, os limites de detecção obtidos foram em média 6 vezes melhores.¹⁹

A combinação de colunas de pré concentração, injeção em fluxo e nebulizador ultrassônico também foi empregada para a determinação de Sc em águas de rio por ICP OES e o limite de detecção obtido para a pré concentração de 30 mL de amostra foi de 0,45 ng L⁻¹ e com uma precisão de 3,5 %.²⁰ Além disso, alguns trabalhos relataram a pré concentração em linha para a determinação de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em amostras de saliva²¹ e Dy em urina.²²

Outra alternativa é a utilização do nebulizador de alta eficiência (HEN). Esse tipo de nebulizador consome aproximadamente 50 µL min⁻¹, proporcionando LODs 8 vezes menores que nebulizadores convencionais, menor consumo de amostra, 90 % do aerossol primário contendo partículas com diâmetro interno menor que 10 µm e, conseqüentemente, maior eficiência no transporte.²³ O uso do HEN tem três importantes implicações: primeira, devido a redução do diâmetro interno do capilar, as amostras devem ser filtradas para evitar a obstrução do mesmo; segundo, devido a baixa área de secção transversal da saída do gás, a pressão do gás deve ser maior e, finalmente, o capilar desse tipo de nebulizador pode facilmente ser quebrado.²⁴

A partir do HEN surgiu o nebulizador de injeção direta de alta eficiência (DIHEN) que se caracteriza por requerer menores vazões da amostra (1 – 100 µL min⁻¹) e do gás de nebulização (< 0,2 L min⁻¹) quando comparado aos nebulizadores convencionais. Aproximadamente 30 % do aerossol gerado pelo nebulizador é introduzido no plasma contribuindo para o aumento do sinal analítico.²⁴ Maldonado e colaboradores²⁵ avaliaram o DIHEN e compararam o desempenho com o HEN. Em geral, o DIHEN proporcionou melhor sensibilidade comparativamente ao HEN para alguns elementos melhorando o limite de detecção na faixa de 1,1 – 3,8 ng L⁻¹ para Ba, Mg e Zn.

As vantagens e limitações da introdução de amostra através do DIHEN foram avaliadas considerando as características do aerossol, os parâmetros de desempenho e as interferências causadas pela presença de matrizes inorgânicas e orgânicas. Devido a alta eficiência no transporte do analito, os LODs obtidos foram de 10 – 18 vezes melhores que aqueles observados com câmara de nebulização do tipo ciclônica. Os parâmetros de operação

do plasma foram avaliados e as condições ideais obtidas para DIHEN foram diferentes daquelas obtidas para HEN. Entre as limitações do DIHEN, é aconselhável o emprego de baixa vazão do gás de nebulização ($< 0,3 \text{ L min}^{-1}$) e potência aplicada maior que 1,3 kW, pois sob condições não robustas ocorre problemas de deterioração do plasma.²⁶

Além disso, a razão Mg II/Mg I com o emprego do nebulizador DIHEN foi menor comparativamente ao sistema de introdução de amostra com câmara de nebulização. Esse fato indica que o plasma foi menos robusto quando o aerossol foi diretamente introduzido via DIHEN comparativamente ao sistema de introdução de amostra convencional. A robustez do plasma pode ser melhorada quando o DIHEN é empregado adicionando-se uma baixa vazão de oxigênio e hélio.²⁷

O'Brien e colaboradores²⁸ avaliaram o uso do DIHEN e os parâmetros de desempenho obtidos foram comparáveis ou superiores aqueles estabelecidos para sistemas de introdução de amostra convencionais, porém esse sistema de introdução de amostra se mostrou mais susceptível a efeitos de matriz. Para minimizar esses efeitos, foi utilizada uma mistura de gases, como por exemplo, Ar-O₂ ou Ar-N₂. A introdução dessa mistura de gases melhorou a transferência de energia do plasma para a amostra e reduziu efeitos matriciais e interferências espectrais.

Para avaliar o tempo de limpeza do sistema de introdução de amostra, o DIHEN foi comparado com um sistema de introdução de amostra com uma câmara de nebulização duplo passo e foi observado que o tempo de lavagem para soluções de Hg, B e iodeto foram 8, 4 e 100 vezes menores para o DIHEN, respectivamente.²⁹

Além do nebulizador de injeção direta de alta eficiência (DIHEN), outros tipos de nebulizadores foram propostos, tais como o nebulizador com extensão do tubo central (PEN, *pneumatic extension nozzle*).³⁰ Em comparação com o nebulizador pneumático convencional, o PEN gera aerossóis com o dobro de gotas de menores diâmetros e reduz o limite de detecção em um fator de até 3,5 dependendo do elemento.³⁰

Outra modificação proposta está relacionada ao desenho da tocha de quartzo, sendo que o comprimento da tocha foi reduzido e introduzido um nebulizador do tipo DIHEN usando um adaptador PTFE. Entre as vantagens citadas para esse sistema estão: (a) baixo custo, pois um micronebulizador convencional pode ser usado para introduzir o aerossol gerado diretamente no plasma; (b) um nebulizador resistente a elevadas temperaturas pode ser usado e (c) uma única tocha pode operar com uma câmara de nebulização ou no modo de injeção direta.²⁴

Amostras contendo alta concentração de sólidos dissolvidos frequentemente tem que ser diluídas ou sujeitas a outros tipos de pré tratamento previamente à introdução no plasma. Buscando superar essa dificuldade foi proposta uma tocha para amostras com alta concentração de sólidos dissolvidos na qual o tubo injetor tinha um formato levemente cônico, que possibilita uma transição de 5 mm de diâmetro interno na região central para 2,3 mm na extremidade do injetor. Além disso, o comprimento da tocha foi reduzido em 20 mm para diminuir a vitrificação da superfície de quartzo e aumentar o tempo de vida útil.³¹

Além dos nebulizadores, outro componente importante do sistema de introdução da amostra é a câmara de nebulização. O volume da câmara de nebulização e a forma como o aerossol é gerado em seu interior podem influenciar na quantidade de aerossol que alcança o plasma, pois é na câmara de nebulização que ocorre a seleção do tamanho das partículas que serão introduzidas no plasma. Schaldach e colaboradores³² utilizaram um programa computacional para modelar a eficiência da câmara de nebulização do tipo ciclônica, simulando efeitos da velocidade e da pressão de distribuição assim como a fluxo de massa para 6 diferentes câmaras de nebulização. O sistema de modelagem indicou que uma câmara com interceptor otimizado operando sob condições de baixa taxa de aspiração proporcionou a melhor eficiência. Visando verificar experimentalmente o estudo de modelagem efetuou-se um experimento com 3 diferentes câmaras de nebulização e obtiveram-se LODs de 1,5 – 19 vezes menores do que aqueles obtidos com a câmara de nebulização convencional.

Outra estratégia avaliada para melhorar a sensibilidade em sistemas com configuração axial é a vaporização de amostras líquidas, suspensões ou sólidas diretamente na tocha (ITV – *in torch vaporization*).³³ Nesse sistema, a amostra é colocada em um pequeno recipiente de Re posicionado em uma câmara de nebulização que foi desenvolvida para essa finalidade e conectada diretamente à tocha do ICP OES. O pequeno tamanho da câmara reduz a diluição da amostra no caminho percorrido pelo aerossol para alcançar o plasma, minimizando perdas durante o transporte. Aplicando-se elevada corrente elétrica, a amostra é vaporizada e transportada para o canal central da tocha por meio de um fluxo de gás (Ar-H₂ 3 %). O sistema descrito acima foi empregado para a determinação de Ca em amostras biológicas³⁴, Ca e Mg em grãos de pólen³⁵, determinação simultânea de Cd e Zn em amostras biológicas.³⁶

O acoplamento com vaporização eletrotérmica em forno de grafite (ETV-ICP OES) têm sido estudado para análises de sólidos, suspensões e matrizes complexas. Recentemente, foi publicado um trabalho de revisão abordando publicações empregando ETV-ICP-OES desde 1990 e discutiram-se as atuais possibilidades e limitações desse sistema que requer a

geração de aerossol a partir de uma amostra sólida, o transporte e a introdução no plasma. A maioria das células vaporizadoras empregadas foram baseadas em atomizadores do tipo ETAAS incluindo tubos, plataformas e copos. As principais vantagens dessa técnica são a alta eficiência para volatilização de pequenos volumes de amostra, aplicabilidade para soluções contendo elevados teores de sais dissolvidos, remoção de solventes orgânicos e adequado para análise direta de amostras sólidas e suspensões. Os limites de detecção foram reduzidos em uma ordem de grandeza em comparação com nebulizadores convencionais. Uma das desvantagens é a perda do analito durante o transporte do aerossol em direção ao plasma.³⁷ Um procedimento baseado em ETV-ICP OES para a determinação de impurezas, tais como Ca, Fe, Ga, Mg, Mn, Na, Ni e V em Al_2O_3 em pó sem qualquer pré tratamento da amostra foi proposto. Como a calibração é uma dificuldade na análise direta de sólidos, diferentes modos de calibração foram avaliados incluindo o uso de materiais de referência certificados e o método das adições de padrão. Os LODs obtidos foram 20; 2; 0,7; 0,2; 0,04; 100; 3 e $5 \mu\text{g g}^{-1}$ para Ca, Fe, Ga, Mg, Mn, Na, V e Zn, respectivamente. A exatidão obtida com a calibração empregando materiais de referência certificados se mostrou mais promissora.³⁸ Além disso, a técnica de ETV-ICP-OES pode ser aplicada para uma ampla variedade de amostras, desde materiais biológicos³⁹, amostras ambientais⁴⁰, análises industriais⁴¹ e também associada a procedimentos de especiação química.^{42,43}

O sistema de introdução de amostra com vaporização eletrotérmica com aquecimento induzido (IH-ETV) foi proposto para facilitar a secagem, pirólise e vaporização das amostras. Na primeira etapa, experimentos foram realizados para determinar as características do aquecimento e controle de temperatura; enquanto que a segunda etapa consistiu em estabelecer os limites de detecção e eficiência de transporte para a vaporização dos analitos com diferentes misturas de gases (Ar-N_2 e Ar-O_2). O tempo para obtenção do sinal transiente para a maioria dos elementos estudados foi entre 5 – 15 s e um aumento de 10 a 2 vezes na eficiência de transporte foi observado para elementos refratários (Cr e V) e não refratários (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn), respectivamente. Os LODs variaram entre 0,08 e 70 ng e foram dependentes da atmosfera utilizada para a vaporização.⁴⁴ Em outro trabalho, IH-ETV-ICP OES foi aplicada para a determinação de As, Cd, Cu, Mn, Pb e Zn em solos e sedimentos.⁴⁵

A geração de vapor de espécies voláteis está em crescimento devido a possibilidade de separar o analito da matriz. Alguns elementos da tabela periódica tem uma espécie química volátil, sendo possível formar quelatos, halogênios (AsCl_3), óxidos (OsO_4) entre outras.¹⁶

Carrión e colaboradores⁴⁶ avaliaram o desempenho de um novo sistema de nebulização para a geração direta de hidretos (DHGN) para a determinação de Se em diferentes materiais de referência certificados. O sistema desenvolvido foi baseado no nebulizador com ranhura em V com diferentes diâmetros do orifício do gás (70 e 120 μm) com dois canais adicionais para a introdução da solução de tetrahidroborato e amostra.

Outro sistema de introdução de amostra similar foi desenvolvido para a determinação Sb e Sn através de formação de hidretos e de V e Zn através do modo convencional. A precisão para 15 leituras foi de 0,7 % para Sb, 1,7 % para Sn, 2,5 % para V e 2,3 % para Zn para 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada elemento. Os LODs obtidos foram 0,52, 1,3, 3,2 e 4,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Sb, Sn, V e Zn, respectivamente. Experimentos de adição e recuperação foram realizados em material de referência certificado de águas.⁴⁷

A otimização do método de geração de vapor para a determinação de Ag, Au, Cd, Cu, Ni e Zn foi realizada utilizando borohidreto como agente redutor e concentrações constantes de 8-hidroxiquinolina (38 mg L^{-1}) e cobalto (1 mg L^{-1}) foram adicionadas para aumentar a eficiência da reação. Os limites de detecção obtidos foram abaixo de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ para todos os elementos, exceto para Ag, Níquel e Cu que foram os elementos que interferem mais drasticamente causando uma depreciação nos sinais da maioria dos elementos.⁴⁸

Provavelmente, o maior desafio para a geração de hidretos, seja encontrar uma maneira para formação simultânea de várias espécies voláteis. A geração de hidretos foi expandida para elementos não muito usuais, tais como Ag, Au, Cd, Co, Cu, Ni, Sn, Zn, Os e Pd,⁴⁹ e Cd.⁵⁰

Além das alternativas desenvolvidas para o sistema de introdução de amostras descritas acima, avanços tecnológicos no sistema de detecção têm possibilitado a expansão da capacidade analítica do ICP OES. Mermet e colaboradores⁵¹ descreveram uma tecnologia combinando componentes ópticos modernos e detector de estado sólido. O uso dessa tecnologia com baixo ruído gerado pela corrente escura gera um aumento da faixa dinâmica e possibilita a determinação simultânea de um grande número de linhas e intensidades do fundo empregando-se uma ampla janela espectral. Além das alternativas desenvolvidas para o sistema de introdução de amostras descritas anteriormente, avanços tecnológicos no sistema de detecção têm possibilitado a expansão da capacidade analítica do ICP OES.

3.2 – Utilização de múltiplas linhas de emissão para cada analito em medidas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

Atualmente dispõe-se de instrumentação que possibilita a medida simultânea de várias linhas de emissão para um grande número de elementos. Entretanto, as determinações quantitativas analíticas geralmente continuam baseando-se em linhas individuais para cada elemento através das linhas de emissão com maiores intensidades e livres de interferências espectrais. Não há dúvida que em geral essa linha de emissão é selecionada corretamente e possibilita determinações exatas e precisas. Contudo, essas medidas poderiam ser realizadas em múltiplos comprimentos de onda e, conseqüentemente, a decorrente maior quantidade de informação analítica possibilitaria melhorar a qualidade dos resultados analíticos. Diferentes comprimentos de onda resultariam em distintas faixas lineares de calibração e a possibilidade de medidas de analitos em ampla faixa linear de calibração sem a necessidade de diluições sucessivas da amostra.

Na literatura são poucos os trabalhos que relataram o emprego de múltiplas linhas de emissão. Algumas vantagens podem ser alcançadas utilizando-se mais de duas linhas de emissão por elemento como: diminuição dos erros sistemáticos causados por interferências espectrais e efeitos de matriz, a linha de emissão mais precisa pode ser selecionada para um determinado analito para avaliar os resultados obtidos e com a somatória das intensidades de várias linhas de emissão é possível melhorar a precisão e a exatidão.¹⁰

Kucharkowski e colaboradores¹⁰ também avaliaram a correlação entre as intensidades das linhas de emissão e suas respostas às mudanças nos parâmetros instrumentais, tais como a potência aplicada pela fonte de rádio-frequência, a vazão do gás de nebulização, a altura de observação e a vazão da amostra. Esses autores constataram que a potência aplicada, a altura de observação e a vazão do gás de nebulização influenciaram nas intensidades das linhas de emissão. Além disso, foi avaliado o uso de várias linhas de emissão para o padrão interno (In). Nesse trabalho várias linhas de emissão foram selecionadas para Ni, Fe, Mo, Cu, Mn e In. A correção com padrão interno empregando uma única linha de emissão de In não forneceu bons resultados, então as linhas espectrais foram divididas em 4 grupos de acordo com o erro de cada uma, sendo que cada grupo formado contém uma diferente linha de emissão de In adequada para a correção.

Outro trabalho de Kucharkowski e Vogt⁶ relatou que medidas de múltiplas linhas de um elemento juntamente com o auxílio de uma ferramenta estatística podem aperfeiçoar a exatidão. Para Y-Bi-B foram utilizadas três linhas espectrais para cada analito, incluindo o padrão interno In, para determinações em múltiplas linhas. Os resultados evidenciaram que

espectrômetros com rede de difração Echelle e detector de estado sólido (CCD) são adequados para análises precisas de elementos maiores. No caso do material supercondutor YNi_2B_2C , os desvios padrão relativos obtidos foram de 0,20% para Y, 0,13% para Ni e 0,15% para B. O coeficiente estequiométrico apresentou o seguinte intervalo de confiança: 0,002 para Y, 0,002 para Ni e 0,003 para B.

Geralmente, três procedimentos para a avaliação dos dados estão disponíveis para obter uma boa exatidão:

- Avaliação dos resultados para cada linha espectral e o valor médio para cada elemento, incluindo um teste de qualidade. Esse teste informa se a dispersão dos resultados para as linhas medidas de um analito excede um valor pré-definido de 1%. Consequentemente, a medida tem que ser repetida ou o resultado é classificado como um *outlier*. Essa decisão depende da dispersão dos outros valores e da exatidão requerida.
- A curva de calibração resultante para cada elemento é calculada pela somatória das intensidades das medidas de várias linhas espectrais de cada analito.
- Utilização de regressão multivariada, tais como regressão por componentes principais (PCR).

Além disso, de acordo com a literatura, as melhores linhas de emissão para determinações de elementos maiores são diferentes daquelas para análise de traços, por isso o critério de seleção não foi baseado na sensibilidade, mas na estabilidade do plasma ao longo da medida.^{5,6}

A comparação de 3 diferentes métodos de análises foi realizado por Kucharkowski e colaboradores para a determinação de metais em materiais supercondutores.⁵ Dois dos procedimentos aplicados envolvem titulações complexométricas e o outro procedimento proposto envolve medidas em múltiplas linhas de emissão por ICP OES. Os métodos que envolvem titulações apresentaram boa exatidão, porém, algumas desvantagens foram apontadas, tais como limitação para a determinação de alguns elementos dependendo do método de separação adotado e o tempo consumido para a realização das titulações (5 a 10 min.). A proposta de utilizar medidas com múltiplas linhas de emissão mostrou que o ICP OES oferece precisão para a determinação dos principais constituintes do material com base na criteriosa seleção de linhas espectrais e a utilização de 3 linhas de emissão por elemento.

Danthez e colaboradores⁵² relataram a aquisição e interpretação de dados em ICP OES contendo vários elementos com várias linhas de emissão por elemento em uma janela espectral. Um procedimento para seleção automática das linhas de emissão foi adotado com base nos seguintes parâmetros: comprimento de onda, sensibilidade, limite de detecção e nível de saturação do detector. A seleção das linhas de emissão foi feita com base na concentração dos analitos e possíveis interferências espectrais. O critério de seleção é que o sinal transiente deve superar em 5 vezes o LOD e o nível de saturação do detector.

Para favorecer as análises em múltiplas linhas, um instrumento deve fornecer ferramentas para facilitar o desenvolvimento do método. Para a seleção de múltiplas linhas deve-se considerar a sensibilidade e os riscos de interferências espectrais, juntamente com o processamento de dados estatísticos para eliminar *outliers*. A primeira ferramenta proposta para a seleção de múltiplas linhas foi denominada MASTER (Multi-element Analysis, Selection Tool for Enhanced Reliability). A aquisição de dados foi efetuada com um equipamento ACTIVA sob condições padrão de operação e com uma interpretação automática dos dados, em particular para a linha designada. A base de dados continha informações sobre comprimento de onda, energia de excitação, resolução espectral, sensibilidade, limite de detecção (LOD), saturação do detector e intensidade do sinal. Além disso, era possível prever interferências espectrais. Com este propósito, MASTER é utilizado em duas etapas: a primeira é um procedimento de seleção de linhas com apropriada sensibilidade e livre de interferências espectrais, enquanto que a segunda etapa exhibe as linhas espectrais e suas adjacências para validar a seleção de linhas e facilitar a correção de sinal de fundo. O procedimento de seleção pressupõe altas concentrações de concomitantes e baixas concentrações de analito simulando as condições analíticas mais críticas. Esse critério pode ser considerado como suficiente para a seleção de múltiplas linhas. Os espectros de um único elemento são armazenados na base de dados, o MASTER fornece em uma segunda etapa a possibilidade de indicar escalas de comprimentos de onda de interesse combinado com os vários espectros de um único elemento. Essa interatividade permite ao usuário a validação do procedimento de seleção de múltiplas linhas.⁵³

A partir disso, surgiram trabalhos com o emprego de ferramentas estatísticas que facilitam a seleção de linhas de emissão para serem empregadas em medidas com múltiplas linhas, como por exemplo, a determinação de Cu em aço.⁵⁴ Foram selecionadas 9 linhas de emissão para o elemento Cu e após utilizar o programa dedicado para a seleção das linhas de emissão e de ferramentas estatísticas, apenas duas linhas de emissão se mostraram adequadas

para as determinações e levaram a uma concentração de 0,079 %, que está de acordo com a faixa aceitável (0,076 – 0,086 %).

Posteriormente, foi relatada na literatura a utilização dessa ferramenta dedicada a análises em múltiplas linhas de emissão em amostras geológicas. Nesse trabalho, no mínimo 3 linhas de emissão para cada elemento foram selecionadas, em seguida, de acordo com os resultados obtidos, o programa procede uma seleção e o processamento dos dados para identificar quais linhas de emissão devem ser efetivamente empregadas ou rejeitadas (consideradas *outliers*) para a determinação de Eu, Nd e Sc em amostras geológicas. Com a utilização da ferramenta, os valores de recuperação obtidos foram 101,1 e 100,2 para Eu e Nd, respectivamente.⁵⁵

O emprego de medidas com múltiplas linhas de emissão gera uma maior quantidade de informação analítica e eventualmente possibilitará obter uma maior exatidão com a devida verificação da ausência de interferências espectrais e químicas. O aumento de informação deve facilitar o melhor entendimento dos efeitos matriciais e de interferências espectrais e, se necessário, um eficiente uso de padrão interno para melhorar a exatidão, porém a maioria dos programas de aquisição de dados disponíveis comercialmente em ICP OES são limitados para gerar algumas informações, portanto, o processamento dos dados deve ser adaptado para obter as informações adicionais desejadas. Mermet,^{15,16} salientou a necessidade de programas que contenham na sua base de dados informações, tais como interferências espectrais, concentrações relativas dos interferentes, energias de excitação e estados de ionização. O auxílio de ferramentas quimiométricas⁵⁶ poderia indicar várias linhas de emissão adequadas e apropriadas para as análises, de acordo com as condições de operação do instrumento. Dessa forma, pode-se obter mais exatidão e precisão nos resultados e aumentar a capacidade analítica de uma técnica notoriamente multielementar.

Capítulo 4

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 – Materiais

Todos os frascos, ponteiras e vidrarias utilizados durante todo o trabalho descrito foram previamente descontaminados em banho de HCl 10 % v/v por 24 h, lavados abundantemente com água destilada e desionizada e secos em capela de fluxo laminar. Todas as soluções foram preparadas empregando reagentes de alta pureza analítica, água destilada e desionizada por sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, EUA).

Os reagentes, soluções e gases utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram todos de grau analítico e são descritos abaixo:

- Ácido nítrico 65% v/v (Merck, Darmsdadt, Alemanha).
- Ácido clorídrico 37% v/v (Mallinckrodt).
- Peróxido de hidrogênio 30 % m/m (Merck).
- Soluções estoque individuais de Al(III), As(III), B(III), Ca(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(II), K(I), Mg(II), Mn(II), Na(I), Ni(III), Pb(II), Rb(I), Se(VI), Sn(IV), U(III), V(III) e Zn(II) com concentração de 1000 mg L⁻¹ (Tec-Lab, Hexis, São Paulo, SP, Brasil).
- Gás argônio com grau de pureza 99,999% (White Martins, Sertãozinho, SP, Brasil).

Os equipamentos utilizados durante o trabalho foram:

- Balança analítica (Ohaus, México).
- Forno de microondas com frascos fechados (ETHOS 1600, Milestone, Sorisole, Itália).
- ICP OES com configuração axial (Vista AX, Varian, Melbourne, Austrália).

No total foram analisadas 19 amostras, sendo 14 amostras do Rio Santo Amaro (água potável e de cisternas) do município de Santo Amaro da Purificação (BA) e 5 amostras de água do córrego Monjolinho do município de São Carlos (SP).

Para verificar a exatidão da estratégia proposta foram empregados os materiais de referência de:

- Águas (Lot#005914 – High-Purity Standards, Charleston, E.U.A.)
- Folhas de tomateiro (NIST 1573a, Gaithersburg, E.U.A)
- Músculo bovino (NIST 8414, Gaithersburg, E.U.A)

4.2 – Avaliação das condições de operação do instrumento

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (Vista AX, Varian) com configuração axial. Essa configuração se caracteriza por apresentar a tocha de quartzo na posição horizontal em relação ao sistema óptico e detector de estado sólido com arranjo CCD. Esse equipamento possibilita medidas em ampla faixa espectral (167 a 785 nm), possui sistema óptico purgado com argônio que viabiliza a leitura em regiões abaixo de 190 nm e policromador termostatzado a 34 °C. A rápida velocidade de leitura do equipamento possibilita a determinação de um significativo número de elementos usando medidas em múltiplas linhas de emissão e volume reduzido de amostra. A Figura 4.1 apresenta o equipamento e uma visão da tocha em posição axial.

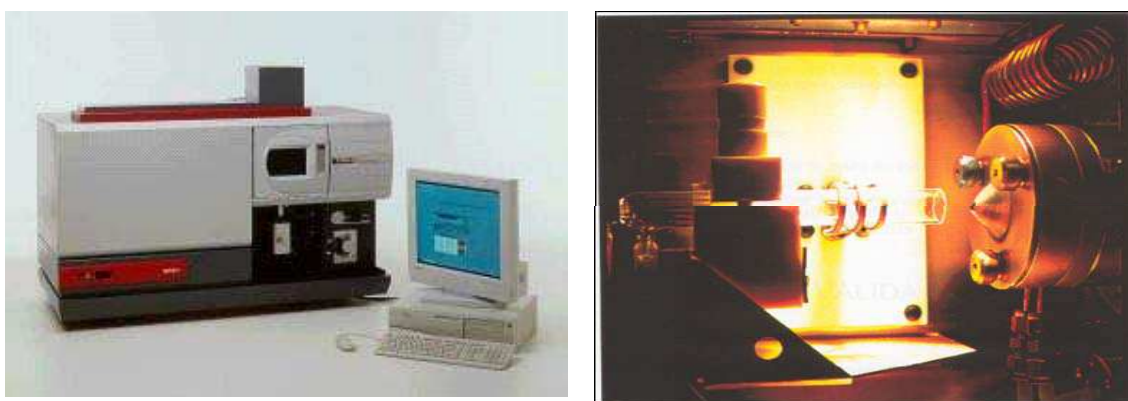


Figura 4.2.1. (a) ICP OES Vista AX; (b) detalhe da configuração axial.

Alguns parâmetros de desempenho em ICP OES dependem da qualidade do aerossol produzido pelo nebulizador e da eficiência da câmara de nebulização.⁵⁷ Nesse sentido, em função das condições de operação do instrumento, diferentes sistemas de introdução de amostra foram avaliados para a estratégia de somatória das intensidades de várias linhas de emissão e para as linhas de emissão mais intensas.

Portanto, parâmetros de operação do instrumento, tais como vazão do gás de nebulização, tempo de integração do sinal transiente e potência aplicada pela fonte de rádio frequência foram alterados utilizando-se diferentes sistemas de introdução de amostra. Na Tabela 4.2.1 estão apresentados os diferentes parâmetros operacionais do instrumento com os diferentes sistemas de introdução de amostra: câmara ciclônica + nebulizador concêntrico (CC + NC) e câmara Sturman-Masters + nebulizador com ranhura em V (SM + NRV). Parâmetros operacionais como vazão do gás do plasma e do gás auxiliar não foram alterados durante este experimento e as vazões para esses gases foram 15,0 e 1,5 L min⁻¹, respectivamente.

Tabela 4.2.1. Parâmetros operacionais do ICP OES com diferentes sistemas de introdução de amostra

Sistema de introdução de amostra	Potência aplicada (kW)	Vazão do gás de nebulização (L min⁻¹)	Tempo de integração do sinal (s)
CC + NC	1,0	0,8	1
CC + NC	1,0	0,8	10
CC + NC	1,2	0,8	1
CC + NC	1,2	0,8	10
SM + NRV	1,0	0,9	1
SM + NRV	1,0	0,9	10
SM + NRV	1,2	0,9	1
SM + NRV	1,2	0,9	10

As características e os parâmetros operacionais do equipamento utilizados para avaliar a estratégia de somatória das intensidades de várias linhas de emissão estão apresentados na Tabela 4.2.2.

Para realizar as medidas em múltiplas linhas, foram selecionadas as 6 linhas de emissão mais intensas para cada elemento de acordo com o programa de controle do equipamento. As linhas de emissão empregadas para os elementos estudados neste trabalho estão apresentadas na Tabela 4.2.3.

Tabela 4.2.2. Características e parâmetros operacionais do ICP OES

Características	Condições instrumentais
------------------------	--------------------------------

Rádio-frequência do gerador (MHz)	40
Detector	CCD (70908 pixels em 70 arranjos lineares)
Diâmetro interno do tubo central da tocha	2,3 mm
Sistema óptico	
Policromador	Grade de difração Echelle + prisma de dispersão de CaF ₂
Densidade da grade de difração	95 linhas mm ⁻¹
Faixa de comprimentos de onda	167-785 nm
Distância focal	400 mm
Fenda de entrada	Altura = 0,029 mm; largura = 0,051 mm
Sistema de introdução de amostras	
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Nebulizador	Ranhura em V
Parâmetros operacionais	
Potência aplicada (kW)	1,0
Tempo de integração do sinal (s)	1,0
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,9
Vazão de introdução da amostra (mL min ⁻¹)	0,8

Tabela 4.2.3. Elementos, respectivas linhas de emissão e intensidades relativas⁵⁸

Elemento	Comprimento	Intensidade	Elemento	Comprimento	Intensidade
----------	-------------	-------------	----------	-------------	-------------

	de onda (nm)	relativa		de onda (nm)	relativa
Al I	396,152	32702	Cr I	357,868	29495
Al I	308,215	9874	Cr II	313,205	27865
Al I	309,271	9086	Cr II	284,984	22974
Al I	394,401	7581	Mn II	257,610	222170
Al I	237,132	2891	Mn II	259,372	176940
Al I	236,705	1535	Mn II	294,921	71400
Cd II	226,502	38378	Mn II	260,568	68540
Cd II	214,439	30469	Mn II	293,931	60615
Cd I	228,802	13915	Mn II	293,305	30325
Cd I	508,582	1785	Pb II	220,353	4051
Cd I	361,051	1362	Pb I	405,781	2064
Cd I	326,105	971	Pb I	283,305	1692
Co II	238,892	27322	Pb I	261,417	874
Co II	230,786	21829	Pb I	280,199	767
Co II	237,863	15306	Pb I	217,000	839
Co II	231,160	13310	Zn I	213,857	42500
Co II	238,345	10677	Zn II	202,548	25904
Co II	258,033	10996	Zn II	206,200	7588
Cr II	283,563	57375	Zn I	334,502	2591
Cr II	284,325	44179	Zn I	472,215	1129
Cr II	267,716	33439	Zn I	328,233	607
U II	385,957	4725	U II	386,592	2273
U II	409,013	3879	U II	385,464	1612
U II	367,007	3761	U II	294,192	1379

* I: linha atômica; II: linha iônica

4.3 – Avaliação da estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão

Para avaliar a estratégia das medidas em múltiplas linhas de emissão, foram preparadas soluções de referência com as seguintes concentrações: 0,5 - 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, 10 - 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Co e Cr, 50 - 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Al, Mn e Pb e 100 - 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn. Os experimentos foram realizados na ausência e presença de 100 mg L^{-1} dos seguintes concomitantes: Na(I), K(I), Ca(II), e Mg(II). Todas as soluções foram preparadas em meio de ácido nítrico 0,014 mol L^{-1} . Inicialmente, o elemento U não foi selecionado para avaliação da estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão.

Para efetuar as medidas de Al, Cd, Cr, Co, Mn, Pb e Zn foram selecionadas as linhas de emissão de acordo com as intensidades de emissão. As 6 linhas de emissão com maiores intensidades de acordo com o programa de controle do equipamento foram selecionadas para cada elemento (Tabela 4.2.3).

A escolha da melhor linha de emissão ou combinação de linhas foi baseada não somente no coeficiente angular, coeficiente de correlação linear próximo de 1 ou coeficiente linear próximo de 0 quando a curva de calibração obtida, mas também com base nas linhas de emissão ou combinação de linhas que apresentaram boa exatidão. Nesse caso, alguns parâmetros de avaliação do modelo de calibração foram observados para selecionar quais linhas de emissão deveriam ser efetivamente empregadas baseando-se na magnitude dos erros de previsão de um dado modelo de calibração. O primeiro parâmetro é o PRESS (Predicted error sum of squares), i.e. soma dos quadrados dos resíduos de previsão, e o segundo é o RMSEP (Root means square error of prediction), i.e. raiz quadrada da soma dos quadrados dos resíduos de previsão.⁵⁹ As equações para o cálculo destes parâmetros são:

$$\text{PRESS: } \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$$

$$\text{RMSEP: } \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$$

para ambos, y_i é o valor real para a concentração do analito e \hat{y}_i é a concentração prevista e n é o número de soluções do conjunto de calibração.

Para as equações apresentadas, é esperado que a melhor combinação de linhas apresente \hat{y}_i (concentração prevista) próximo do y_i (concentração real), ou seja, como qualquer ajuste de calibração é realizado pelo método dos quadrados mínimos a melhor combinação de linhas de emissão fornecerá os menores valores de PRESS e RMSEP.

Para cada elemento foram estudadas 6 linhas de emissão e, conseqüentemente, são possíveis um total de 63 diferentes combinações de linhas de emissão. A planilha eletrônica Microsoft Excel foi utilizada para a realização do tratamento dos dados.

4.4 – Amostras

No total, 19 amostras de água foram analisadas diretamente, sem qualquer diluição ou pré-tratamento, as amostras apenas foram preservadas adicionando-se ácido nítrico de tal forma a atingir uma concentração final de $0,014 \text{ mol L}^{-1}$. Desse total, 14 amostras de água são da cidade de Santo Amaro da Purificação (BA), sendo 4 amostras de água potável e 10 amostras de água de cisternas que foram cedidas pelo grupo de pesquisa coordenado pelo Prof. Dr. Sérgio L. C. Ferreira (Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia). Além disso, 5 amostras de água de São Carlos (SP), sendo 4 amostras do córrego Monjolino coletadas em diferentes pontos ao longo do córrego. Essas amostras foram cedidas pelo grupo de pesquisa coordenado pela Profa. Dra. Quézia B. Cass (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos). Uma amostra de água que abastece a Universidade Federal de São Carlos também foi analisada. Soluções multielementares de calibração contendo Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb, U e Zn foram preparadas depois de adequada diluição das soluções estoque contendo 1000 mg L^{-1} de cada elemento com HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$. Foram preparadas soluções para obtenção das curvas analíticas de calibração com as seguintes concentrações: 50 – 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Al, 5,0 – 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, 10 – 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Co e Cr, 1 – 5 mg L^{-1} de Mn, 50 – 175 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, 10 – 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de U e 100 – 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn.

4.5 - Preparo dos materiais de referência certificado

Três materiais de referência certificados foram empregados para verificar a exatidão do método: águas (Lot#005914 – High-Purity Standards), folhas de tomateiro (NIST 1573a) e músculo bovino (NIST 8414). O primeiro material foi analisado diretamente sem qualquer pré-tratamento. A decomposição ácida foi realizada para os materiais de folhas de tomateiro e músculo bovino utilizando o forno de microondas com frascos fechados. O material foi digerido em triplicata. A Tabela 4.5.1 mostra o programa de aquecimento empregado para a decomposição de aproximadamente 250 mg do material certificado. O procedimento utilizado foi previamente estabelecido para materiais biológicos.⁶⁰ Foi empregada uma mistura de 5,0 mL de HNO_3 $7,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 3,0 mL de H_2O_2 30% m/m. Após a decomposição, os digeridos de folhas de tomateiro e de músculo bovino foram diluídos para 25 e 15 mL, respectivamente, ambos com água desionizada.

Tabela 4.5.1. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição em forno de microondas com cavidade⁶⁰

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

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Avaliação da estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão

A estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão se mostrou viável para a maioria dos elementos, pois de acordo com os parâmetros avaliados, quando ocorre a somatória das intensidades de várias linhas de emissão obtêm-se menores valores de PRESS e RMSEP para a maioria dos elementos, ou seja, menor é o erro e maior a precisão. Na Tabela 5.1.1 estão apresentados os resultados para a melhor combinação de linhas de emissão comparando com a linha de emissão considerada mais sensível (marcada com asterisco) para cada elemento estudado na presença e ausência de concomitantes. De acordo com o método dos mínimos quadrados, menor valor de RMSEP implica em melhor linearidade. Os valores de RMSEP foram reduzidos para a maioria dos elementos com a estratégia proposta, i.e. Al, Cr, Pb e Zn, a exceção ocorreu para Cd na ausência de concomitantes, no qual os valores de RMSEP foram exatamente os mesmos empregando a somatória das intensidades de diferentes linhas de emissão ou quando a medida foi realizada com a linha de emissão mais intensa. Cobalto na presença de concomitantes e Mn em ambas condições também foram exceções, ou seja, aumentos nos valores de RMSEP foram obtidos quando foi aplicada a estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão. Contudo, na ausência de concomitantes, houve uma redução de 67% no valor de RMSEP para Co empregando somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão. Similar decréscimo também foi observado para Pb na ausência de concomitantes. Além disso, os coeficientes de correlação (R^2) para Pb foram menores que 0,99 quando somente a linha mais intensa foi empregada, mas esse valor foi maior quando utilizada a estratégia de medidas empregando várias linhas de emissão.

Tabela 5.1.1. Resultados na ausência e presença de concomitantes para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb e Zn com a melhor combinação de linhas de emissão e a comparação com a linha de emissão mais intensa para cada elemento (marcada com o asterisco)

Elem.	Ausência de concomitantes						Presença de concomitantes					
	λ (nm)	a	b	R ²	PRESS	RMSEP	λ (nm)	a	b	R ²	PRESS	RMSEP
Al	396,152 (I)						394,401 (I)					
	237,312 (I)	19,200	-89,380	1,000	12,8	1,45	237,312 (I)	5,282	201,096	0,992	237,5	6,29
	236,705 (I)											
Al	396,152 (I)*	17,841	-66,166	0,999	16,4	1,65	396,152 (I)*	16,785	277,126	0,991	273,8	6,76
Cd	226,502 (II)						214,439 (II)					
	228,802 (I)	189,586	-228,955	0,997	15,2	1,54	361,051 (I)	23,443	-8,935	0,995	0,6	0,35
							326,105 (I)					
Cd	226,502 (II)*	104,067	-126,423	0,997	15,2	1,54	226,502 (II)*	21,911	0,907	0,991	1,2	0,48
Co	238,892 (II)						238,892 (II)					
	237,863 (II)	17,231	-39,186	1,000	1,75	0,54	258,033 (II)	9,472	2,754	0,999	5,4	0,95
	231,160 (II)											
Co	238,892 (II)*	7,643	-29,232	0,998	16,2	1,64	238,892 (II)*	6,539	0,208	1,000	4,6	0,87

* I: linha atômica; II: linha iônica; a: coeficiente angular; b: coeficiente linear; R²: coeficiente de correlação

Table 5.1.1. continuação

Elem.	Ausência de concomitantes						Presença de concomitantes					
	λ (nm)	a	b	R ²	PRESS	RMSEP	λ (nm)	a	b	R ²	PRESS	RMSEP
Cr	267,716 (II)	21,492	-115,411	1,000	1,7	0,54	284,325 (II)	39,583	-85,740	1,000	3,2	0,74
	357,868 (I)						267,716 (II)					
Cr	283,563 (II)*	23,614	-88,095	1,000	4,0	0,82	283,563 (II)*	32,890	11,987	0,999	14,6	1,56
Mn	257,610 (II)	135,262	-1918,277	0,997	94,6	3,97	293,931 (II)	8,519	94,631	0,984	467,2	8,82
	293,931 (II)											
Mn	257,610 (II)*	123,207	-1719,024	0,997	93,2	3,94	257,610 (II)*	86,063	900,929	0,984	485,0	8,99
Pb	220,353 (II)	2,056	15,035	0,997	84,6	3,75	220,353 (II)	1,443	-4,306	0,991	264,7	6,62
	283,205 (I)						405,781 (I)					
	280,199 (I)						261,417 (I)					
Pb	220,353 (I)*	0,362	-5,764	0,974	777,7	11,38	220,353 (I)*	0,817	-6,794	0,987	380,0	7,93
Zn	472,215 (I)	2,545	-216,875	0,997	63,1	3,55	472,215 (I)	1,229	28,001	0,999	14,32	1,69
	328,233 (I)						328,233 (I)					
Zn	213,857 (II)*	7,651	-175,645	0,992	209,7	6,48	213,857 (II)*	12,072	66,898	0,998	53,1	3,26

* I: linha atômica; II: linha iônica; a: coeficiente angular; b: coeficiente linear; R²: coeficiente de correlação

5.2 – Avaliação das condições de operação do equipamento

A otimização das condições de operação do ICP OES tem como intuito aprimorar os parâmetros de desempenho. Em espectrômetros com configuração axial, os parâmetros operacionais com maior influência são a potência aplicada pela fonte de rádio frequência e a vazão do gás de nebulização.⁶¹ Conforme mencionado no item 4.2, alguns parâmetros operacionais como vazão do gás do plasma, vazão do gás auxiliar e vazão de bombeamento da amostra não foram alterados. Porém, parâmetros de operação tais como tempo de integração do sinal e potência aplicada foram alterados neste estudo. Portanto, as soluções descritas no item 4.2, preparadas na ausência e presença de concomitantes foram analisadas para uma potência aplicada de 1,0 kW e tempo de integração do sinal de 1 e 10 s e também na potência aplicada de 1,2 kW e tempo de integração do sinal de 1 e 10 s. O sistema de introdução de amostra empregado foi a câmara de nebulização Sturman-Masters e nebulizador com ranhura em V. As características e os parâmetros de operação do equipamento foram apresentados na Tabela 4.2.1.

Os resultados obtidos na presença de concomitantes serão enfatizados, pois simulam os concomitantes tipicamente presentes em amostras de água. Os limites de detecção e quantificação para Cd em diferentes potências e tempos de integração do sinal estão apresentados nas Tabelas 5.2.1 e 5.2.2. Para as diferentes condições de operação empregadas, somente foi possível atender a resolução CONAMA n° 357, que estabelece um limite de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, quando se empregou potência de rádio-frequência aplicada de 1,0 ou 1,2 kW e tempo de integração do sinal de 10 s. Porém, quando potências maiores que 1,0 kW são utilizadas ocorre a diminuição do tempo de vida útil de alguns componentes do plasma, principalmente, da tocha de quartzo.

Outro ponto relevante é a questão da frequência analítica, como mostrado na Tabela 5.2.3., na qual os dados apresentados são uma estimativa da rotina de um laboratório com 300 amostras diárias para análise. O aumento no tempo de integração do sinal implica em menor frequência analítica e maior consumo de argônio, consequentemente, aumento do custo da análise.

Tabela 5.2.1. Limites de detecção e quantificação para Cd na presença de concomitantes empregando potência de 1,0 kW e tempos de integração de sinal de 1 e 10 s

Λ (nm)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)		λ (nm)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Potência 1,0 kW			Potência 1,0 kW	
	Tempo de integração – 1 s			Tempo de integração – 10 s	
	LOD	LOQ		LOD	LOQ
226,502 (II)	0,5	1,6	226,502 (II)	0,1	0,3
214,439 (II)			214,439 (II)		
228,802 (I)					
226,502 (II)	0,7	2,3	226,502 (II)	0,2	0,7

* I: linha atômica; II: linha iônica

Tabela 5.2.2. Limites de detecção e quantificação para Cd na presença de concomitantes empregando potência de 1,2 kW e tempos de integração de sinal de 1 e 10 s

Λ (nm)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)		λ (nm)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Potência 1,2 kW			Potência 1,2 kW	
	Tempo de integração – 1 s			Tempo de integração – 10 s	
	LOD	LOQ		LOD	LOQ
226,502 (II)	0,9	3,0	226,502 (II)	0,1	0,3
228,802 (I)			214,439 (II)		
			228,802 (I)		
226,502 (II)	1,0	3,3	226,502 (II)	0,2	0,7

* I: linha atômica; II: linha iônica

Tabela 5.2.3. Frequência analítica e consumo de argônio

	Tempo de integração – 1 s	Tempo de integração – 10 s
Determinações/h ⁻¹	60	40
Análise de 300 amostras (h)	5	7,5
Consumo de Ar (L)	5250	7875

Comparando os resultados obtidos para Pb na Tabela 5.2.4 com a Tabela em Apêndice (pág. 83) ocorreu uma diminuição no limite de quantificação de $87,4 \mu\text{g L}^{-1}$ com potência de 1,0 kW e tempo de integração de 1 s para $14,0 \mu\text{g L}^{-1}$ quando se empregou uma potência de 1,2 kW e tempo de integração de 10 s, ou seja, um aumento de aproximadamente 6 vezes na sensibilidade, porém esse valor de LOQ ainda não é suficiente para atender a legislação vigente, pois o limite máximo permitido para Pb é $10 \mu\text{g L}^{-1}$, ou seja, essa concentração se encontra entre o LOD e LOQ, uma região não recomendada para obtenção de dados quantitativos.

Tabela 5.2.4. Limites de detecção e quantificação para Pb na presença de concomitantes empregando diferentes parâmetros operacionais

λ (nm)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)		λ (nm)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Potência 1,0 kW			Potência 1,2 kW	
	Tempo de integração – 10 s			Tempo de integração – 10 s	
	LOD	LOQ		LOD	LOQ
220,353 (II)	4,8	16,0	220,353 (II)	4,2	14,0
217,000 (I)			261,417 (I)		
			217,000 (I)		
220,353 (II)	5,1	17,0	220,353 (II)	4,7	15,7

* I: linha atômica; II: linha iônica

Vale destacar que para os demais elementos (Al, Co, Cr, Mn e Zn) serão novamente enfatizados os resultados obtidos na presença de concomitantes. Para o Al, pode-se inferir a partir dos resultados obtidos que aplicando-se potência de 1,0 kW e tempo de integração de 1 e 10 s ocorreu uma diminuição de 23,7 para $4,6 \mu\text{g L}^{-1}$ no LOQ, respectivamente (ver Figura 5.2.1, Apêndice e Tabela 5.2.5). Porém, no caso do Al, para qualquer condição de operação é possível atender a legislação utilizando somatória de linhas ou linhas de emissão individuais. Portanto, não é necessário utilizar potência maior que 1,0 kW com maiores tempos de integração.

Para o Co, utilizando potência de 1,0 kW e tempo de integração do sinal de 1 s, somente com a somatória das intensidades de linhas foi possível atender a resolução CONAMA n° 357, porém, mantendo a potência aplicada de 1,0 kW e aumentando o tempo de integração do sinal para 10 s ocorreu um ganho significativo na sensibilidade

(27,8 para $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ no LOQ) quando empregando somatória de intensidades de linhas. Contudo, quando se utilizou potência de 1,2 kW não ocorreu um ganho significativo na sensibilidade, portanto não foi necessário o uso potência maior que 1,0 kW para a determinação de Co.

O elemento Cr possui linhas de emissão com boas intensidades, portanto, tanto empregando linhas individuais ou somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão é possível atender a legislação vigente independentemente da potência aplicada e do tempo de integração do sinal analítico. O mesmo comportamento foi observado para Mn e Zn.

O sistema de introdução de amostra é também um componente importante do ICP OES para obtenção de resultados exatos e precisos. Durante o desenvolvimento do trabalho foram realizados experimentos, conforme relatado na Tabela 4.2.1, com diferentes sistemas de introdução de amostra, pois a forma como o aerossol é gerado no ICP OES é um parâmetro importante devido ao comportamento termoquímico dessa partícula e das propriedades do plasma. Partículas grandes podem não atingir o plasma ou não serem convertidas em átomos ou íons excitados. A distribuição de tamanho de partículas depende das características do sistema de introdução de amostra.⁶²

Na Tabela 5.2.5 estão apresentados os resultados para Al em função das diferentes condições de operação do equipamento e diferentes sistemas de introdução de amostra. De acordo com os resultados, os menores limites de quantificação para Al foram obtidos com a câmara Sturman Master + nebulizador ranhura em V com potência aplicada de 1,0 kW e tempo de integração do sinal de 10 s. Contudo, independentemente do sistema de introdução de amostra e condição de operação do instrumento foi possível atender a Resolução CONAMA n° 357, cujo limite máximo permitido é de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Portanto, pode-se empregar potência de 1,0 kW. Outro aspecto importante é o tempo de integração do sinal de 1,0 s. Tal como apontado anteriormente, o aumento no tempo de integração do sinal implica em menor frequência analítica e maior consumo de argônio, conseqüentemente, aumento do custo da análise.

Os elementos Cd, Co, Cr, Mn e Zn comportaram-se como o Al. O emprego de diferentes sistemas de introdução de amostra não implicou em diferenças significativas nos limites de detecção obtidos para a maioria dos elementos utilizando medidas em múltiplas linhas de emissão. Porém, para o elemento Pb menores limites de detecção foram obtidos com a câmara ciclônica + nebulizador concêntrico com potência de 1,0 kW e tempo de integração de sinal de 10 s utilizando medida com múltiplas linhas

de emissão. Chumbo é um elemento difícil de determinar em baixas concentrações devido às baixas intensidades relativas das linhas de emissão. Aumentando-se o tempo de integração do sinal, aumenta a relação sinal/ruído e, conseqüentemente, diminui o limite de detecção. Como mencionado anteriormente, maior tempo de integração do sinal implica em menor frequência analítica.

É importante destacar que a alteração de um parâmetro de operação do instrumento influencia na intensidade de emissão das linhas de emissão selecionadas e, conseqüentemente, ocorre alteração nas combinações das linhas de emissão, como por exemplo, nas Tabelas 5.2.1, 5.2.2 e 5.2.4 apenas alterando o tempo de integração do sinal ou a potência aplicada na fonte de rádio-frequência ocorre alteração na melhor combinação de linhas de emissão. Além disso, diferentes sistemas de introdução de amostra com os mesmos parâmetros de operação do instrumento também levam a diferentes combinações de linhas de emissão para os elementos como mostra a Tabela 5.2.5.

Tabela 5.2.5. Limites de detecção obtidos para diferentes sistemas de introdução de amostras com diferentes parâmetros operacionais do instrumento na presença de concomitantes.

Al ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
Potência de 1,0 kW e tempo de integração do sinal 1 s				Potência de 1,0 kW e tempo de integração do sinal 10 s			
λ (nm)	Sturman-	λ (nm)	Ciclônica	λ (nm)	Sturman-	λ (nm)	Ciclônica
	Master				Master		
	LOD		LOD		LOD		LOD
396,152 (I)	7,1	396,152 (I)	3,6	396,152 (I)	1,4	396,152 (I)	1,5
309,271 (I)		394,401 (I)		394,401 (I)		237,312 (I)	
394,401 (I)		237,312 (I)		237,312 (I)			
236,705 (I)							
396,152 (I)	15,9	396,152 (I)	3,9	396,152 (I)	1,8	396,152 (I)	1,5
Potência de 1,2 kW e tempo de integração do sinal 1 s				Potência de 1,2 kW e tempo de integração do sinal 10 s			
396,152 (I)	2,4	396,152 (I)	4,0	237,312 (I)	2,4	396,152 (I)	4,0
394,401 (I)		308,215 (I)		237,312 (I)		308,215 (I)	
236,705 (I)							
396,152 (I)	3,0	396,152 (I)	4,2	396,152 (I)	6,3	396,152 (I)	4,2

5.3 – Avaliação dos parâmetros de desempenho empregando a estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão

Alguns parâmetros de desempenho podem ser utilizados para caracterizar um método analítico por ICP OES, incluindo o número de elementos, seletividade, repetibilidade, exatidão, robustez e limites de detecção e quantificação (LOD e LOQ).³ Para o cálculo do limite de detecção em ICP OES é apropriado o uso do conceito da concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC – background equivalent concentration), definido como a concentração do analito que produz sinal equivalente à intensidade de emissão do fundo na linha medida. A incorporação do valor de BEC no cálculo do LOD permite avaliar quaisquer mudanças nas condições de operação.² As equações usadas para o cálculo de BEC e LOD são:

$$\text{BEC} = \frac{I_{\text{branco}}}{m} \quad \text{LOD} = \frac{3 \times \text{BEC} \times \text{R.S.D.}}{100}$$

onde: I_{branco} é a intensidade do branco analítico, m é o coeficiente angular da curva analítica de calibração e $\text{R.S.D.}_{\text{branco}}$ é o desvio padrão relativo para 10 medidas do branco analítico.

O limite de quantificação é estimado empregando a mesma equação do LOD, porém alterando o fator 3 no numerador para 10. Todos os valores de LOD apresentados ao longo desse trabalho foram calculados usando os respectivos valores de BEC para cada linha de emissão empregada ou a somatória das intensidades de várias linhas de emissão. A Figura 5.3.1 apresenta os limites de detecção obtidos para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb e Zn na ausência e presença de concomitantes para a estratégia de somatória das intensidades de várias linhas de emissão com menores valores de PRESS e RMSEP, para a combinação de linhas com menor LOD e para a linha de emissão mais intensa. Vale ressaltar que não foi avaliado os limites de detecção e de quantificação para o U na ausência e presença de concomitantes. A estratégia de somatória de múltiplas linhas de emissão para U foi avaliada para a determinação do mesmo nas amostras de água e para verificar a exatidão no material de referência certificado de águas.

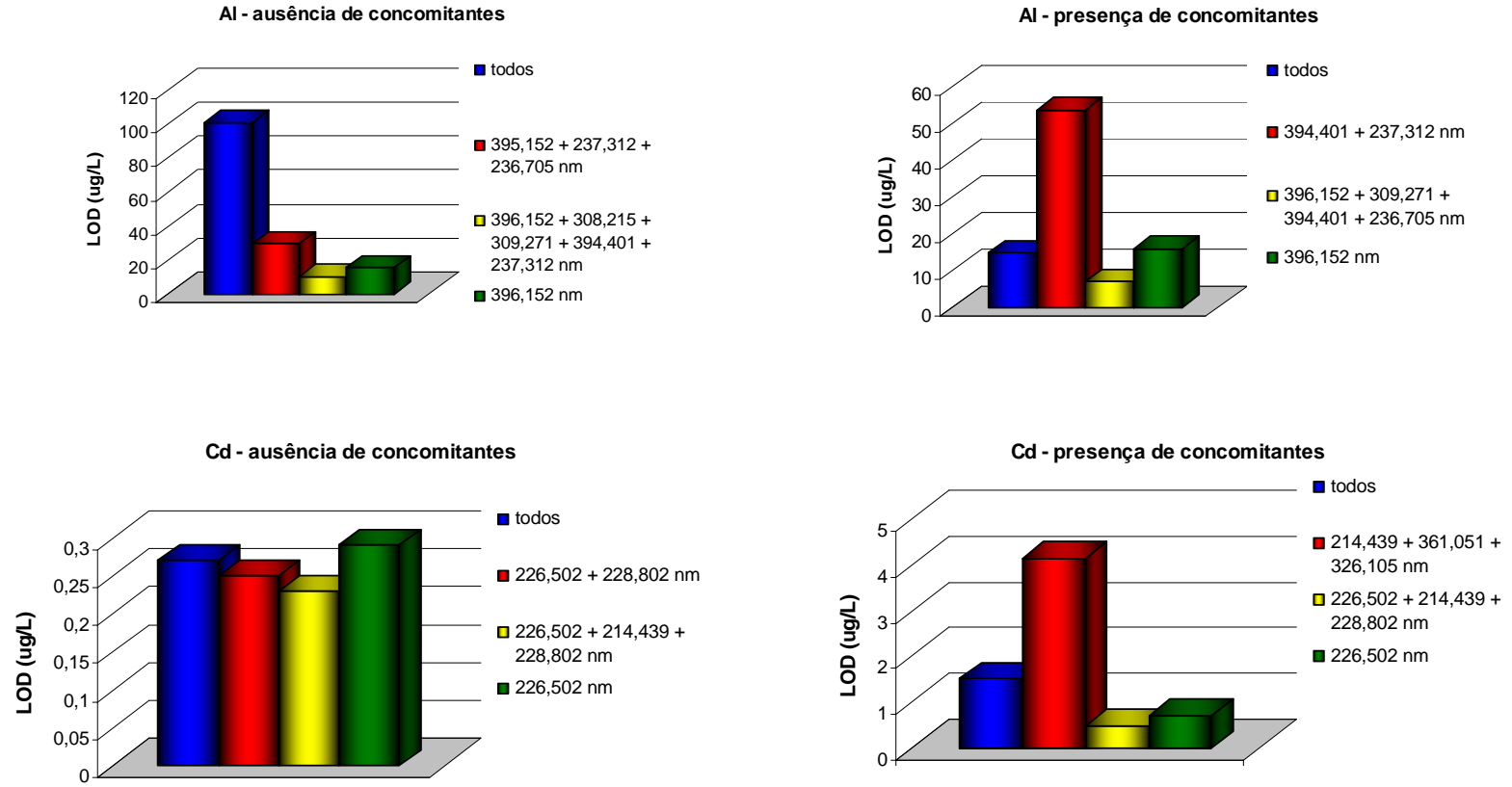


Figura 5.3.1. Limites de detecção obtidos para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb e Zn na ausência e presença de concomitantes para a somatória das 6 (seis) linhas de emissão selecionadas (todos, azul), para a combinação de linhas com menor valor de RMSEP (vermelho), para a combinação de linhas com menores LODs (amarelo) e para a linha de emissão mais intensa (verde), respectivamente.

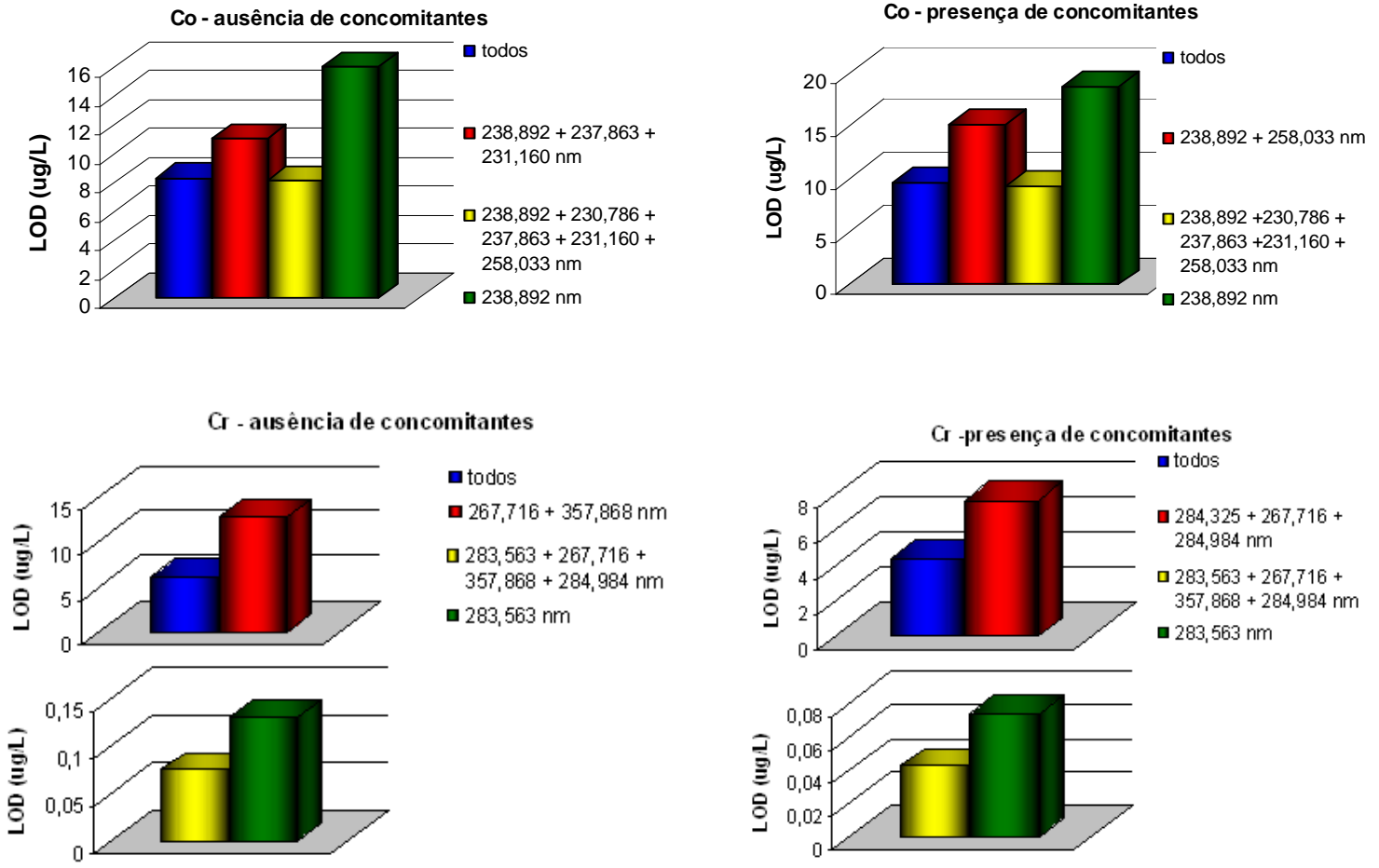


Figura 5.3.1. continuação

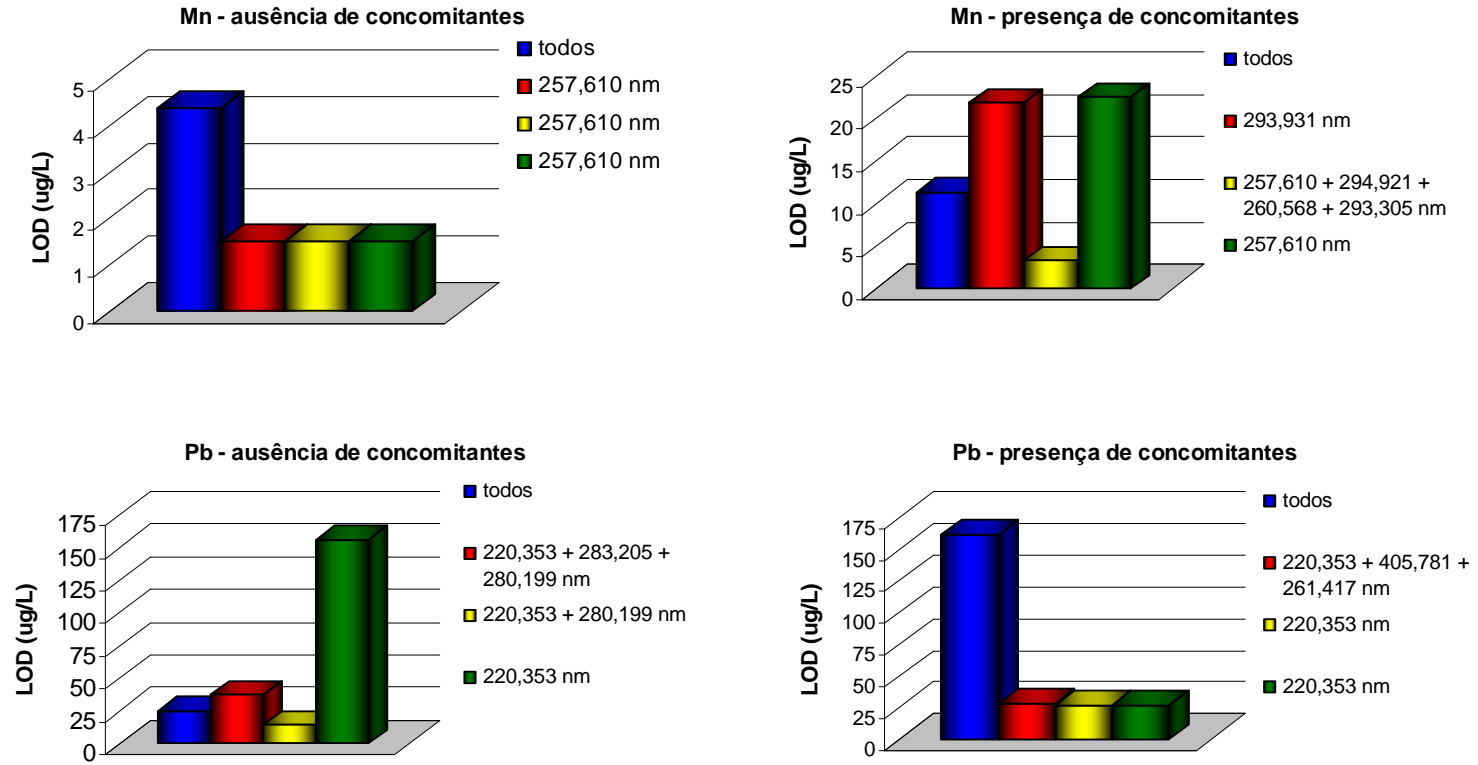


Figura 5.3.1. continuação

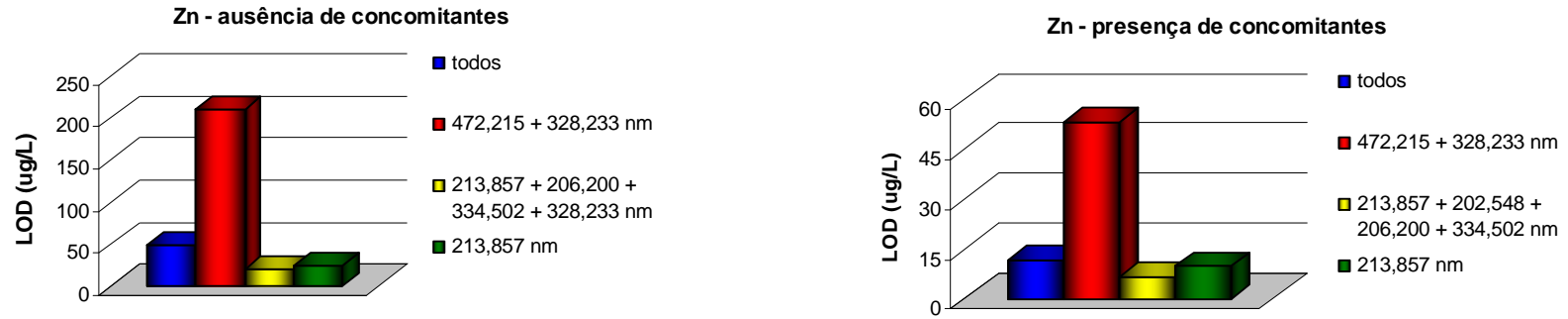


Figura 5.3.1. Limites de detecção obtidos para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb e Zn na ausência e presença de concomitantes para a somatória das 6 (seis) linhas de emissão seleccionadas (todos, azul), para a combinação de linhas com menor valor de RMSEP (vermelho), para a combinação de linhas com menores LODs (amarelo) e para a linha de emissão mais intensa (verde), respectivamente.

A partir dos resultados obtidos foi possível verificar que apesar dos valores de PRESS e RMSEP serem uma ferramenta útil para avaliar a linearidade, menores valores de PRESS e RMSEP não indicaram que a combinação de linhas gere o menor limite de detecção para alguns elementos. Esse fato ocorre porque os parâmetros, PRESS, RMSEP e LOD, avaliam diferentes aspectos analíticos: PRESS e RMSEP indicam a combinação de linhas que oferece melhor precisão durante as determinações e LOD está correlacionado somente com a variação da intensidade do branco analítico e coeficiente angular.

Para o cálculo do LOD com medidas em múltiplas linhas de emissão a variação da intensidade do branco analítico foi calculada da seguinte forma: (a) primeiro foi realizada a soma das intensidades de emissão dos brancos analíticos para as diferentes combinações de linhas de emissão para cada leitura do branco analítico (no total foram realizadas 10 leituras do branco analítico); (b) posteriormente realizado o cálculo do desvio da somatória obtida para as diferentes combinações de linhas de emissão.

A combinação de linhas com menores valores de PRESS e RMSEP apresentaram LODs maiores comparativamente com a linha de emissão mais intensa para a maioria dos elementos (Al, Cd, Cr, Pb e Zn). Somente para Co e Mn as combinações de linhas com menores valores de PRESS e RMSEP apresentaram menores limites de detecção quando comparadas com as linhas de emissão mais intensas desses elementos. Contudo, para todos os elementos foi possível estabelecer uma combinação de linhas que proporcionou menores LODs. Os resultados empregando a estratégia de somatória das intensidades de várias linhas de emissão evidenciaram aperfeiçoamentos de 33 e 90 % nos LODs para Al e Pb na ausência de concomitantes, respectivamente, quando comparados com as linhas de emissão mais intensas; aperfeiçoamentos de 18 e 86 % foram observados para Co e Mn na presença de concomitantes, respectivamente.

Como mencionado, na ausência e na presença de concomitantes as combinações de linhas com menores valores de PRESS e RMSEP nem sempre forneceram os menores limites de detecção com exceção de Mn na ausência de concomitantes, porém a diferença nos valores de PRESS e RMSEP para as duas diferentes combinações de linhas de emissão (combinação com menores PRESS e RMSEP e menor LOD) foi pequena, ou seja, a combinação de linhas com menor LOD também apresentou boa linearidade. Portanto, para todos os elementos estudados, a

estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão proporcionou maiores sensibilidades quando comparada com a estratégia usual de medida da linha de emissão mais intensa para cada elemento.

A estratégia proposta pode ser aplicada para tarefas analíticas que exigem alta sensibilidade e baixos limites de detecção, que podem não ser atingidos quando se utiliza a abordagem convencional baseada na utilização da linha de emissão mais intensa. No entanto, de acordo com os resultados obtidos para Pb com potência de 1,0 kW e tempo de integração do sinal de 1 s, a estratégia de medidas em múltiplas linhas de emissão não proporcionou o menor limite de quantificação, porém o limite obtido com a linha de emissão individual para o Pb com essa mesma condição de operação do instrumento não foi suficiente para atender a resolução CONAMA n° 357, na qual a concentração máxima permitida de Pb é $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Por outro lado, a estratégia pode ser aplicada para a determinação de Cd na análise de amostras ambientais de acordo com a resolução CONAMA n° 357, na qual a concentração máxima permitida de Cd em águas é $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para Al, Co, Cr, Mn, Zn a somatória das intensidades de várias linhas de emissão foi eficiente para a quantificação desses metais em amostras ambientais e possibilitou atender a legislação vigente, no entanto a determinação desses elementos também pode ser efetuada por linhas individuais. As linhas individuais para Mn na ausência de concomitantes apresentou menores valores de PRESS e RMSEP. A linha de emissão 257,610 nm é intensa e proporcionou o melhor desempenho para a determinação de Mn na ausência de concomitantes. O Cr foi o elemento que apresentou o melhor desempenho com a estratégia proposta devido às elevadas intensidades relativas de emissão das linhas selecionadas para esse elemento. Os limites de detecção obtidos na ausência e presença de concomitantes são inferiores aos encontrados na literatura para análise de água por ICP OES como mostra a Tabela 5.3.1.⁶³

Tabela 5.3.1. Limites de detecção obtidos com medidas com múltiplas linhas de emissão para Cr comparando com os valores encontrados na literatura

Múltiplas linhas		Múltiplas linhas		Literatura⁶³	
Ausência de concomitantes		Presença de concomitantes			
λ (nm)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	λ (nm)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	λ (nm)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
283,563	0,074	283,563	0,042	205,502	0,16
267,716		267,716		267,716	0,24
357,868		357,868			
284,984		284,984			

5.4 – Determinação de metais em amostras de água empregando o uso da estratégia de somatória de múltiplas linhas de emissão

No total foram analisadas 19 amostras de águas sem diluição ou qualquer pré tratamento, ou seja, somente foi efetuada a acidificação das amostras. Nas amostras foram determinadas as concentrações de Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb, U e Zn. As soluções analíticas de calibração multielementares empregadas para a determinação dos metais foram descritas no item 4.4.

A exatidão é a aproximação entre o valor medido experimentalmente e o valor correto, podendo ser avaliada a partir do uso de materiais de referência certificados.³ Para avaliar a exatidão de medidas em múltiplos comprimentos de onda foi empregado o material de referência certificado de águas (Lot#005914 - High-Purity Standards). Na Tabela 5.4.1 estão apresentados os valores determinados e certificados para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb, U e Zn para a melhor combinação de linhas e para as linhas de emissão mais intensas para cada elemento.

A combinação de linhas empregada para verificar a exatidão para cada analito no material de referência certificado de águas foi aquela que apresentou os menores valores de PRESS e RMSEP na presença de concomitantes (ver Tabela 5.1.1). Para a maioria dos elementos avaliados, exceto Co, a estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão proporcionou exatidão em concordância com o valor do material de referência certificado para o material de referência certificado de águas.

É importante enfatizar que as linhas individuais de Mn e Co na presença de concomitantes (ver Tabela 5.1.1) apresentaram menores valores de PRESS e RMSEP,

mas a exatidão foi melhor empregando a estratégia de medidas em múltiplas linhas de emissão para esses elementos em material de referência certificado de águas.

Os resultados obtidos para a melhor combinação de linhas para os parâmetros de desempenho LOD e LOQ estão apresentados na Tabela 5.4.2. Esses parâmetros de desempenho foram obtidos com as condições de operação do instrumento relatadas na Tabela 4.2.2. Para todos os elementos estudados foram avaliadas 63 diferentes combinações de linhas de emissão e a combinação de linhas ou a linha de emissão individual que apresentou o menor valor de PRESS e RMSEP foi empregada para as determinações dos metais.

É importante salientar que as melhores combinações de linhas de emissão das Tabelas 5.1.1 e 5.4.4 são diferentes das combinações de linhas das Tabelas 5.4.2 e 5.4.3 pois a faixa linear de calibração empregada para avaliar a estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão (Tabela 5.1.1) e a exatidão (Tabela 5.4.4) foi diferente da faixa linear de calibração empregada para o cálculo do LOD (Tabela 5.4.2) e para a quantificação dos metais nas amostras (Tabela 5.4.3), ou seja, quando diferentes faixas lineares de calibração são utilizadas se obtêm diferentes valores de PRESS e RMSEP e, conseqüentemente, ocorre alteração na melhor combinação de linhas de emissão.

Para Co, Mn e Pb foram empregadas as linhas de emissão individuais e para Al, Cd, Cr, U e Zn utilizou-se a estratégia de somatória das intensidades de várias linhas de emissão. Com exceção de Cd e Pb, os demais elementos apresentaram limites de quantificação abaixo do limite máximo permitido pela legislação. As concentrações dos elementos nas amostras de água estão apresentadas na Tabela 5.4.3.

Vale ressaltar que o desvio padrão relativo calculado é o desvio da triplicata cuja intensidade foi obtida através da soma das intensidades de diferentes linhas (desvio da somatória). O desvio padrão para a estratégia proposta é menor do que os obtidos para as linhas individuais. Esse fato contribui para aumentar a precisão da estratégia proposta.

Tabela 5.4.1. Avaliação da exatidão: Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb, U e Zn concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinado (det.), certificado (cert.) e recuperação para a melhor combinação de linhas de emissão e a linha de emissão mais intensa empregando material de referência certificado para águas (R.S.D., $n = 3$)

Elem.	λ (nm)	[$\mu\text{g L}^{-1}$]			R.S.D	Elem.	λ (nm)	[$\mu\text{g L}^{-1}$]			R.S.D.
		det.	Cert.	Rec.				det.	cert.	Rec.	
Al	394,401 (I) 237,312 (I)	114 \pm 2,0	120	95,2	1,8	Al	396,152 (I)	108 \pm 0,7	120	89,9	0,6
Cd	214,439 (II) 361,051 (I) 326,105 (I)	10 \pm 0,2	10	101,6	2,2	Cd	226,502 (II)	8 \pm 0,2	10	85,0	2,7
Co	238,892 (II) 258,033 (II)	21 \pm 0,8	25	86,4	3,9	Co	238,892 (II)	21 \pm 0,6	25	84,9	2,7
Cr	284,325 (II) 267,716 (II) 284,984 (II)	22 \pm 0,5	20	108,7	2,2	Cr	283,563 (II)	22 \pm 0,1	20	109,3	0,4
Mn	257,610 (II) 259,372 (II) 293,305 (II)	39 \pm 0,2	40	99,1	0,5	Mn	257,610 (II)	55 \pm 0,3	40	138,3	0,5
Pb	220,353 (II) 405,781 (I) 261,417 (I)	40 \pm 1,1	40	100,0	2,9	Pb	220, 353 (I)	41 \pm 5,3	40	102,6	13,0
Zn	472,215 (I) 328,233 (I)	69 \pm 1,7	70	98,3	2,5	Zn	213,857 (II)	54 \pm 1,1	70	77,8	2,0
U	409,013 (II) 367,007 (II) 386,592 (II)	11 \pm 1,0	10	110,0	9,0	U	385,957 (II)	48 \pm 10,9	10	484,4	22,5

*I:linha atômica, II: linha iônica

Tabela 5.4.2. Limites de detecção e quantificação, PRESS e RMSEP obtidos para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb, U e Zn

λ (nm)	Elemento	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	PRESS	RMSEP
394,401 237,312	Al	10,3	34,3	1,1	0,5
226,502 214,439 228,802	Cd	0,5	1,6	4,4	0,9
237,863	Co	1,0	3,3	2,1	0,6
357,868 313,205	Cr	2,4	8,0	1,7	0,6
293,305	Mn	6,5	21,5	0,6	0,3
220,353	Pb	11,4	37,9	90,5	4,2
409,013 367,007 386,592	U	4,2	13,9	47,3	3,1
472,215 328,233	Zn	2,1	7,0	132,0	5,1

A partir dos resultados obtidos para a maioria das amostras, as concentrações de Al foram acima do limite máximo permitido pela legislação que é $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Para Cd e Cr, todas as amostras apresentaram concentrações abaixo dos limites de detecção (LOD) obtidos pelo método.

Algumas amostras apresentaram concentrações de Co, Mn e U entre o LOD e LOQ, vale ressaltar, que essa região não é recomendada para a obtenção de dados quantitativos. Apenas as amostras do córrego Monjolinho e de abastecimento da UFSCar apresentaram concentrações de Mn abaixo de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, que é o limite máximo permitido pela legislação vigente.

Tabela 5.4.3. Concentrações médias e desvio padrão para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb, U e Zn determinados nas amostras de água (n = 3)

λ (nm)	394,401	226,502	237,863	357,868	293,305	220,353	409,013	472,215
	237,312	214,439		313,205			367,007	328,233
		228,802					386,592	
Amostra	Al ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	U ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)
água de cisternas	77,5 ± 2,6	< 0,5	< 1,0	< 2,4	670 ± 0,02	89,0 ± 10,8	*6,3 ± 0,4	< 2,1
água potável	354,7 ± 3,3	< 0,5	< 1,0	< 2,4	292 ± 0,001	22,7 ± 1,7	*5,8 ± 0,5	< 2,1
água potável	231,6 ± 2,4	< 0,5	< 1,0	< 2,4	306 ± 0,003	204,5 ± 10,5	*7,8 ± 0,7	< 2,1
água potável	376,0 ± 2,2	< 0,5	< 1,0	< 2,4	287 ± 0,003	< 11,4	*8,8 ± 0,8	< 2,1
água de cisternas	540,2 ± 32,2	< 0,5	< 1,0	< 2,4	539 ± 0,001	58,8 ± 23,4	*5,0 ± 0,4	113,7 ± 4,6
água de cisternas	496,0 ± 31,6	< 0,5	< 1,0	< 2,4	541 ± 0,002	42,3 ± 13,4	*5,1 ± 0,5	103,9 ± 9,2
água de cisternas	948,2 ± 134,4	< 0,5	< 1,0	< 2,4	546 ± 0,001	45,7 ± 19,4	*6,3 ± 0,5	145,9 ± 1,5
água de cisternas	50,1 ± 4,5	< 0,5	< 1,0	< 2,4	627 ± 0,002	297,5 ± 8,5	*6,7 ± 0,6	< 2,1
água de cisternas	55,2 ± 2,6	< 0,5	< 1,0	< 2,4	635 ± 0,002	376,8 ± 33,1	*7,4 ± 0,6	< 2,1
água de cisternas	49,2 ± 3,0	< 0,5	< 1,0	< 2,4	898 ± 0,005	185,0 ± 9,6	*6,6 ± 0,6	< 2,1
água potável	418,8 ± 4,6	< 0,5	< 1,0	< 2,4	288 ± 0,001	25,3 ± 3,4	*9,2 ± 0,9	< 2,1
água de cisternas	1243,5 ± 58,9	< 0,5	*1,4 ± 0,2	< 2,4	4276 ± 0,01	40,9 ± 4,3	*9,7 ± 0,9	189,2 ± 12,8
água de cisternas	3275,3 ± 134,5	< 0,5	*1,9 ± 0,2	< 2,4	4378 ± 0,02	86,1 ± 3,1	18,4 ± 1,3	403,2 ± 13,1
água de cisternas	1358,6 ± 66,3	< 0,5	*1,8 ± 0,2	< 2,4	4333 ± 0,01	45,0 ± 6,5	*11,9 ± 1,0	204,1 ± 12,7

* concentrações entre o LOD e o LOQ

Tabela 5.4.3. continuação

λ (nm)	394,401	226,502	237,863	357,868	293,305	220,353	409,013	472,215
	237,312	214,439		313,205			367,007	328,233
		228,802					386,592	
Amostras	Al ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	U ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Nascente	< 10,3	< 0,5	< 1,0	< 2,4	< 6,5	< 11,4	< 4,2	< 2,1
P2	< 10,3	< 0,5	< 1,0	< 2,4	33,2 \pm 1,0	< 11,4	< 4,2	< 2,1
P3	< 10,3	< 0,5	< 1,0	< 2,4	37,9 \pm 1,2	< 11,4	< 4,2	< 2,1
P4	< 10,3	< 0,5	< 1,0	< 2,4	*7,7 \pm 0,6	< 11,4	< 4,2	< 2,1
UFSCar	< 10,3	< 0,5	< 1,0	< 2,4	< 6,5	< 11,4	< 4,2	135,3 \pm 0,8

* concentrações entre o LOD e o LOQ

Contudo, para o elemento Pb a situação é mais crítica devido à sua toxicidade, sendo que todas as amostras de água potável e de cisternas de Santo Amaro (BA) possuem concentrações acima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, que é o máximo permitido pela CONAMA nº 357. A cidade de Santo Amaro da Purificação é fortemente impactada pelos resíduos de uma antiga companhia de mineração.⁶⁴

Embora a concentração esteja abaixo do permitido pela legislação brasileira que é de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, em todas as amostras do Rio de Santo Amaro também foi detectado o elemento U. Para Zn, apenas 3 amostras apresentaram concentrações acima do limite máximo permitido que é de $180 \mu\text{g L}^{-1}$.

Algumas amostras apresentaram concentrações de Co, Mn e U entre o LOD e LOQ, vale enfatizar que essa é uma região que não é recomendada para a obtenção de dados quantitativos, portanto, para verificar a exatidão desses elementos nessas amostras foi realizada a determinação dos mesmos, com exceção de U, por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). A exatidão obtida para Co por ICP-MS foi de 97,1 % e as concentrações obtidas de Co nas amostras que apresentaram concentrações entre o LOD e LOQ estão apresentados na Tabela 5.4.4.

Tabela 5.4.4. Concentrações obtidas para Co nas amostras de água que apresentaram concentrações entre o LOD e LOD por ICP OES e ICP-MS

Amostra	Co ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	ICP OES	ICP-MS
	237,863 nm	59
água de cisternas	* $1,4 \pm 0,2$	$1,47 \pm 0,01$
água de cisternas	* $1,9 \pm 0,2$	$1,56 \pm 0,01$
água de cisternas	* $1,8 \pm 0,2$	$1,52 \pm 0,01$

De acordo com a literatura⁵⁵, há outra alternativa para verificar a exatidão utilizando medidas em múltiplas linhas de emissão e os resultados estão apresentados na Tabela 5.4.4 para material de referência certificado de águas. Nessa estratégia, várias linhas de emissão são selecionadas para um elemento e os teores determinados são estabelecidos para todas as linhas de emissão selecionadas. Qualquer linha de emissão que tenha apresentado um erro máximo de $\pm 20\%$ na concentração determinada em relação ao valor certificado foi considerada *outlier* e excluída. A média das

concentrações para as linhas remanescentes é calculada e obtêm-se o valor de recuperação.

Com os resultados obtidos para o material de referência certificado de águas (Tabela 5.4.1), apenas para Al, Cd, Co e Cr é possível verificar a exatidão de acordo com Cosnier e colaboradores⁵⁵ e obtiveram-se valores de recuperação de 103,4; 96,0; 84,4 e 107,5 %, para Al, Cd, Co e Cr, respectivamente. Para Pb e Zn, as linhas de emissão 220,353 e 472,215 nm, respectivamente, se mostraram adequadas para a realização das determinações desses elementos. Para o Mn todas as linhas individuais selecionadas apresentaram um erro de $\pm 20\%$ em relação ao valor certificado, portanto, nenhuma linha de emissão individual foi adequada para as determinações.

Tabela 5.4.5. Avaliação da exatidão empregando medidas em múltiplas linhas de emissão para material de referência certificado de águas (as linhas consideradas outliers estão com asterisco)

Elem.	λ (nm)	[μg L⁻¹]	SD	Rec. (%)	Elem.	λ (nm)	[μg L⁻¹]	SD	Rec. (%)
	396,152 (I)	107,9	0,7	89,9		226,502 (II)	8,5	0,2	85,0
	308,215 (I)	97,2	1,5	81,0		214,439 (II)	11,4	0,5	114,1
	309,271 (I)*	11,5	2,4	9,6		228,802 (I)	8,8	0,5	87,7
	394,401 (I)	118,2	0,6	98,5		508,582 (I) *	0,4	3,2	4,4
	237,312 (I)	93,7	4,6	78,0		361,051 (I) *	17,8	67,5	67,5
	236,705 (I)	100,2	2,7	83,5		326,105 (I)	-	-	-
Al	Média	103,4	5,5	86,2	Cd	Média	9,6	0,8	96,0
	238,892 (II)	21,2	0,6	84,9		283,563 (II)	21,9	0,1	109,3
	230,786 (II)	20,9	0,2	83,5		284,325 (II)	23,0	0,1	114,9
	237,863 (II)	21,1	0,3	84,2		267,716 (II)	22,2	0,5	110,8
	231,160 (II)	20,5	1,0	82,1		357,868 (I)	23,2	0,3	116,1
	238,345 (II)*	18,9	1,4	75,6		313,205 (II)	22,4	0,3	112,0
	258,033 (II)	22,4	1,4	89,6		284,984 (II)	16,2	1,9	80,9
Co	Média	21,2	1,9	84,8	Cr	Média	21,5	2,0	107,5

*I: linha atômica, II: linha iônica

Tabela 5.4.5. continuação

Elem.	λ (nm)	[μg L⁻¹]	SD	Rec. (%)	Elem,	λ (nm)	[μg L⁻¹]	SD	Rec. (%)
	257,610 (II)*	55,3	0,3	138,3		220,353 (II)	41,1	5,3	102,6
	259,372 (II)*	56,2	0,5	140,5		405,781 (I)*	53,3	2,8	133,8
	294,921 (II)*	55,9	0,3	139,8		283,305 (I)*	23,7	10,6	59,2
	260,568 (II)*	61,7	0,2	154,3		261,417 (I)*	193,7	11,0	484,3
	293,305 (II)*	55,8	0,6	139,5		280,199 (I)*	54,1	31,7	135,2
	293,931 (II)*	55,7	0,6	139,3		217,000 (I)*	147,3	23,7	368,3
Mn	Média	-	-	-	Pb	Média	-	-	-
	213,857 (I)*	54,4	1,1	77,8		385,957 (II)*	48,4	10,9	484,4
	202,548 (II)*	48,5	2,0	69,3		409,013 (II)*	13,0	3,1	129,7
	206,200 (II)*	45,4	1,3	64,9		367,007 (II)*	26,5	8,2	265,4
	334,502 (I)*	32,6	4,1	46,6		386,592 (II)*	19,5	15,3	194,8
	472,215 (I)	74,1	14,1	105,9		385,464 (II)*	-	-	-
	328,233 (I)*	28,4	28,4	40,6		294,192 (II)*	19,5	6,6	194,5
Zn	Média	-	-	-	U	Média	-	-	-

*I: linha atômica, II: linha iônica

5.5 – Avaliação do ambiente espectral

A ocorrência de interferências espectrais é uma das principais causas de erros em resultados analíticos em ICP OES. A intensidade do sinal de fundo é proporcional ao quadrado da densidade eletrônica e o sinal de fundo contínuo ocorre devido a processos de recombinação íon-elétron, podendo ser encontrado desde o ultravioleta no vácuo (VUV) até o infravermelho próximo (NIR). O espectro de um elemento apresenta uma série de linhas que podem ser empregadas para a quantificação. O critério para a seleção da linha de emissão mais adequada na determinação de traços deve considerar a sensibilidade da linha, a ausência de interferências espectrais, além da faixa linear de calibração.²

Outro fator instrumental importante é a resolução. A radiação emitida pelo decaimento de átomos ou íons excitados é separada espectralmente nos respectivos comprimentos de onda e medidos pelo detector. A seletividade da análise depende da distância entre a linha de emissão do analito e a linha de emissão do possível interferente. Para distinguir dois comprimentos de ondas vizinhos deve haver uma mínima distância entre eles, isso corresponde ao critério de Rayleigh para a resolução espectral.¹³

A seletividade relaciona-se à resolução do sistema dispersivo e pode ser estimada a partir do perfil da linha de Ba(II) em 230 nm. A resolução espectral obtida no equipamento empregado neste trabalho é de 8 e 30 pm para as respectivas linhas de emissão de Ba(II) 230,424 nm e Ba (II)455,403 nm.⁶⁵

Para avaliar a exatidão de medidas em múltiplos comprimentos de onda para um tipo de amostra mais complexa foram empregados os materiais de referência certificado de folhas de tomateiro (NIST 1573a) e de músculo bovino (NIST 8414). Nas Tabelas 5.5.1 e 5.5.2 estão apresentados os valores determinados e certificados para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb e Zn para a melhor combinação de linhas e para as linhas de emissão mais intensa de cada elemento para os materiais de referência de tecido vegetal e músculo bovino, respectivamente.

Para o material de referência certificado de tecido vegetal, a faixa linear de calibração empregada foi diferente da utilizada para o material de referência de águas e de músculo bovino, portanto, a combinação de linhas com menores valores de PRESS e RMSEP foi diferente para os diferentes materiais estudados.

Para Al e Mn, os valores de recuperação foram inadequados tanto para folhas de tomateiro como para músculo bovino empregando a estratégia de somatória das

intensidades de múltiplas linhas de emissão e também pela linha individual. O material de tecido vegetal não contém o valor certificado para Pb e U, portanto, não foi possível verificar a exatidão para esses elementos. O material de músculo bovino não contém o teor certificado para U e as concentrações dos elementos Cd, Co, Cr e Pb nos digeridos foram abaixo dos limites de detecção obtidos para as medidas com múltiplas linhas de emissão que foram 0,05; 0,1; 0,5; 0,3, 0,02, 0,5, e 3,5 mg kg⁻¹ para Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb e Zn, respectivamente, portanto, não foi possível detectar Cd, Co, Cr e Pb nos digeridos utilizando a estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão e também pela linha de emissão mais intensa, sendo assim, para o material de referência de músculo bovino só foi possível verificar a exatidão para os elementos Al, Mn e Zn (Tabela 5.5.2).

Devido à complexidade do espectro em ICP OES, esperava-se que medidas em múltiplas linhas de emissão fossem mais afetadas por interferências espectrais, porém os resultados para a avaliação da exatidão para materiais de referência de águas (Tabela 5.4.3.) evidenciaram que os piores valores de recuperação para todos os elementos estudados foram obtidos para as linhas de emissão individuais. Contudo, para os materiais de referência certificados de tecido vegetal e de tecido animal a exatidão para alguns elementos foi inadequada (Tabelas 5.5.1. e 5.5.2), como no caso do Al e Mn. Para esses analitos a exatidão foi insatisfatória para as linhas de emissão individuais e também para a somatória das intensidades de várias linhas de emissão o que pode ser explicado pela maior complexidade dos digeridos de tecidos vegetal e animal.

A partir disso, foi realizada a avaliação do ambiente espectral para os materiais de folhas de tomateiro e do músculo bovino. A primeira etapa do estudo consistiu no levantamento das linhas de emissão de possíveis interferentes, a intensidade relativa dessas linhas e a concentração do interferente nos diferentes materiais de referência analisados conforme apresentado na Tabela 5.5.3. As condições de operação do instrumento empregadas são aquelas apresentadas na Tabela 4.2.2.

Tabela 5.5.1. Avaliação da exatidão para Al, Cd, Co, Cr, Mn e Zn concentração (mg kg^{-1}), determinado (det.), certificado (cert.) e recuperação para a melhor combinação de linhas de emissão e a linha de emissão mais intensa empregando material de referência certificado de folhas de tomateiro (R.S.D., $n = 3$)

Elem.	λ (nm)	[mg kg^{-1}]		% Rec.	R.S.D	Elem.	λ (nm)	[mg kg^{-1}]		% Rec.	R.S.D.
		det.	cert.					det.	cert.		
Al	396,152 (I) 394,401 (I)	449,5 \pm 1,0	598 \pm 12	75,2	1,0	Al	396,152 (I)	447,9 \pm 0,9	598 \pm 12	74,9	0,9
Cd	214,439 (II) 228,802 (I) 508,582 (I) 326,105 (I)	1,5 \pm 0,02	1,52 \pm 0,04	98,5	1,7	Cd	226,502 (II)	1,25 \pm 0,05	1,52 \pm 0,04	82,3	4,0
Co	237,863 (II) 231,160 (II)	0,56 \pm 0,12	0,57 \pm 0,02	97,9	10,6	Co	238,892 (II)	0,30 \pm 0,08	0,57 \pm 0,02	52,6	26,8
Cr	357,868 (I) 313,205 (II)	1,8 \pm 1,1	1,99 \pm 0,06	90,1	1,6	Cr	283,563 (II)	1,75 \pm 1,3	1,99 \pm 0,06	87,9	2,1
Mn	260,568 (II) 293,305 (II)	197,1 \pm 1,6	246 \pm 8	80,1	1,1	Mn	257,610 (II)	189,6 \pm 1,6	246 \pm 8	77,1	2,1
Zn	213,857 (I) 472,215 (I) 328,233 (I)	30,7 \pm 1,8	30,9 \pm 0,7	99,4	1,8	Zn	213,857 (II)	26,7 \pm 1,6	30,9 \pm 0,7	86,5	1,6

* I: linha atômica; II: linha iônica

Tabela 5.5.2. Avaliação da exatidão: Al, Mn e Zn concentração (mg kg^{-1}), determinado (det.), certificado (cert.) e recuperação para a melhor combinação de linhas de emissão e a linha de emissão mais intensa empregando material de referência certificado de músculo bovino (R.S.D., $n = 3$)

Elem.	λ (nm)	[mg kg ⁻¹]		% Rec.	R.S.D	Elem.	λ (nm)	[mg kg ⁻¹]		% Rec.	R.S.D.
		det.	cert.					det.	cert.		
Al	396,152 (I)	4,3 ± 0,3	1,7 ± 1,4	251,0	6,5	Al	396,152 (I)	4,6 ± 0,3	1,7 ± 1,4	269,5	6,0
	237,312 (I)										
	236,705 (I)										
Mn	257,610 (II)	0,28 ± 0,01	0,37 ± 0,09	75,5	3,7	Mn	257,610 (II)	0,27 ± 0,01	0,37 ± 0,09	72,9	2,7
	294,921 (II)										
Zn	334,502 (I)	149,1 ± 0,8	142 ± 14	105,0	0,6	Zn	213,857 (I)	133,9 ± 2,4	142 ± 14	94,3	1,8
	328,233 (I)										

* I: linha atômica; II: linha iônica

Tabela 5.5.3. Avaliação do ambiente espectral (I.R.: intensidade relativa, interf.: interferente, cert.: certificado e det.: determinado)

Linha do analito	I. R. da linha do analito	Linha do interferente	I. R. da linha do interf.	[mg kg⁻¹] do interf. em músculo bovino	[mg kg⁻¹] do interf. Em tomateiro	[mg kg⁻¹] analito músculo cert / det	[mg kg⁻¹] analito tomate cert / det
Al 309,271 (I)	9086	V 309,310 (II)	52485	-	0,835	1,7 / -	598 / 385,8
		Cu 309,399 (I)	1500	-	4,7		
Al 394,401 (I)	7581	Rb 394,050 (II)	25000	28,7	14,89	1,7 / 4,75	598 / 456,1
Al 396,152 (I)	32702	Cr 396,369 (I)	1900	0,071	1,99	1,7 / 4,6	598 / 447,9
		Cr 396,975 (I)	1600	0,071	1,99		
Cd 226,502 (II)	38378	Hg 226,029 (II)	600000	-	0,034	-	1,52 / 1,25
		Hg 226,222 (II)	750000	-	0,034		
		Hg 226,363 (II)	100000	-	0,034		
Cd 214,439 (II)	30469	Rb 214,383 (II)	30000	-	14,89	-	1,52 / 1,33
		Hg 214,800 (II)	90000	-	0,034		
Cd 361,051 (I)	1362	Hg 360,576 (II)	100000	-	0,034	-	1,52 / -
Cd 326,105 (I)	971	Hg 326,403 (II)	60000	-	0,034	-	1,52 / 2,65
Cr 284,325 (II)	44179	OH 284,329 (I)	839	-	-	-	1,99 / 1,74
		OH 284,263 (I)	764	-	-		
Cr 313,205 (II)	27865	OH 313,322 (I)	3663	-	-	-	1,99 / 1,79
		OH 313,218 (I)	392	-	-		
		OH 313,142 (I)	787	-	-		

Tabela 5.5.3. continuação

Linha do analito	I. R. da linha do analito	Linha do interferente	I. R. da linha do interf.	[mg kg⁻¹] do interf. em músculo bovino	[mg kg⁻¹] do interf. Em tomateiro	[mg kg⁻¹] analito músculo cert / det	[mg kg⁻¹] analito tomate cert / det
Cr 284,984 (II)	22974	Hg 284,767 (II)	3500000	-	0,034	-	1,99 / 1,16
Co 238,892 (II)	27322	Fe 238,863 (II)	8360	-	368	-	0,57 / 0,30
Co 238,345 (II)	10667	Fe 238,204 (II)	41015	-	368	-	0,57 / -
Mn 294,921 (II)	71400	Hg 294,707 (II)	250000	0,005	0,034	0,37 / 0,3	246 / 173,9
Mn 293,305 (II)	30325	Hg 293,590 (II)	30000	0,005	0,034	0,37 / 0,25	246 / 169,7
Mn 257,610 (II)	222170	Hg 257,484 (II)	7000	0,005	0,034	0,37 / 0,27	246 / 189,6
		Fe 258,454 (I)	1500	71,2	368		
Zn 213,857 (I)	42500	Rb 214,383 (II)	30000	28,7	14,89	142 / 133,9	30,9 / 26,7
		Cu 213,598 (II)	9470	2,84	4,7		
Zn 202,548 (II)	25904	Hg 202,608 (II)	175000	0,005	0,034	142 / 143,6	30,9 / 23,8
Zn 334,502 (I)	2591	Rb 334,054 (II)	1200	28,7	14,89	142 / 122,3	30,9 / 20,3
Zn 206,200 (II)	7588	Cr 206,149 (II)	14000	0,071	1,99	142 / 162,3	30,9 / 25,0
		Cr 206,550 (II)	5418	0,071	1,99		

* I: linha atômica; II: linha iônica

Tabela 5.5.3. continuação

Linha do analito	I. R. da linha do analito	Linha do interferente	I. R. da linha do interf.	[mg kg⁻¹] do interf. em músculo bovino	[mg kg⁻¹] do interf. em tomateiro	[mg kg⁻¹] analito músculo cert / det	[mg kg⁻¹] analito tomate cert / det
Zn 328,233 (I)	607	V 328,114 (II)	775	-	0,835	142 / -	30,9 / 231,6
		V 328,253 (II)	2391	-	0,835		
		Hg 327,784 (II)	10000	0,005	0,034		
		Cu 328,272 (I)	1400	2,85	4,7		
		Na 328,560 (II)	1700	0,21	136		

* I: linha atômica; II: linha iônica

Para o Al, de acordo com o teste t não pareado, houve uma diferença significativa em nível de 95% de confiança entre os valores certificado e determinado para a combinação de linhas 394,401 (I) e 237,312 (I) nm em águas, na combinação das linhas 396,152 (I), 237,312 (I) e 236,705 (I) nm no tecido animal e para a linha individual 396,152 (I) nm em águas. A linha individual 394,401 (I) nm foi a única para a qual não houve uma diferença significativa entre os valores certificado e determinado quando aplicado o teste t e a mesma faz parte da combinação de linhas selecionadas para verificar a exatidão de Al em águas. Para os materiais de referência certificados de tecido vegetal e de tecido animal, nem a somatória da intensidade de múltiplas linhas e as linhas de emissão individuais apresentaram boas recuperações para Al e a única possível interferência espectral para esse elemento seriam as linhas de Rb (II) 394,050, Cr (I) 396,369 e Cr (I) 396,975 nm, porém, considerando-se a resolução espectral do instrumento é possível separar essas linhas das linhas de emissão 394,401 (I) e 396,152 (I) nm para Al.

Avaliando-se o ambiente espectral para Cd em ambos os materiais de referência certificados analisados, a somatória das intensidades de várias linhas de emissão apresentou melhor exatidão que as linhas de emissão individuais. A combinação de linhas empregada para águas foi 214,439 (II), 361,051 (I) e 326,105 (I) nm. De acordo com a Tabela 5.5.3. apenas a linha 214,439 (II) nm apresenta uma possível linha interferente de Rb 214,383 (II) nm, porém a resolução do equipamento possibilita a separação dessas linhas. Comportamento similar foi observado para tecido vegetal, sendo que a combinação de linhas que resultou em uma melhor exatidão não foi afetada por nenhuma possível interferência espectral. A linha de emissão mais intensa 226,502 (II) nm para Cd não apresentou boa exatidão em ambas as matrizes, porém, vale ressaltar que essa linha de emissão é iônica e linhas iônicas são mais susceptíveis às interferências matriciais, além disso, a energia de ionização para Cd é de 8,99 eV e a fração da espécie ionizada no plasma de argônio é de 65%.¹³

O Co apresentou percentuais de recuperação inferiores a 90% em águas tanto para a linha de emissão individual quanto para a estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão. A melhor combinação para águas possui na linha de emissão do Co 238,892 (II) nm uma possível interferência espectral causada pela linha 238,863 (II) nm do Fe. Essa interferência se mostrou mais acentuada no material de tecido vegetal, porém, o instrumento possui resolução para separar as linhas de emissão do Co e Fe e no caso de uma possível interferência espectral do Fe

implicaria em uma interferência positiva, contudo a recuperação obtida foi de 52,6 %. Outra possibilidade é o alargamento das linhas causado por maiores concentrações dos elementos e também por componentes ópticos não ideais quando essa linha foi empregada para as determinações, contudo essa mesma linha de emissão não faz parte da melhor combinação de linhas para a folha de tomateiro e 97,9% de recuperação foi obtido para Co.

Como foi mencionado anteriormente, o Cr foi o elemento com melhor desempenho utilizando a somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão. Avaliando-se a exatidão obtida para a amostra de água, foi observado que a melhor combinação de linhas engloba a linha de emissão Cr 284,325 (II) nm e uma possível interferência espectral de linhas de emissão de OH 284,329 (I) e 284,263 (I) nm poderia ocorrer, porém essas linhas apresentam baixas intensidades relativas quando comparadas com a intensidade de emissão da linha do analito. Para o tecido vegetal, a melhor combinação para Cr possui a linha 313,205 (II) nm e possíveis interferências espectrais causadas por Mo (I), OH (I) e Be (II) podem ocorrer conforme pode ser observado na Tabela 5.5.1. As emissões provenientes de linhas de OH podem ser observadas nas regiões de 194 a 281 e 306 a 324 nm, fazendo com que seja necessária alta resolução do equipamento para a detecção das linhas desses analitos nessas regiões.

Através do mapeamento realizado para o Mn, a melhor combinação de linhas de emissão para águas (259,372 (II), 293,305 (II) e 257,610 (II) nm), tecido vegetal (260,568 (II) e 293,305 (II) nm) e tecido animal (257,610 (II) e 294,921 (II) nm) não foram afetadas por interferências espectrais, pois as linhas de emissão de interferentes próximas a do analito são separadas de acordo com a resolução do equipamento.

No caso do elemento Pb, apenas o material de referência de água possui um valor certificado para esse analito. A linha individual 220,353 (I) nm de acordo com o teste t não apresentou diferença significativa em nível de 95% de confiança entre o valor certificado e determinado, podendo se inferir que a linha 220,140 (II) nm de Ni não interferiu na determinação, porém a precisão para a determinação de Pb foi melhor com a estratégia de somatória de intensidades de múltiplas linhas. A melhor combinação de linhas para determinação de Pb em águas foi a 220,353 (II), 405,781 (I) e 261,417(I) nm, mesmo as linhas 220,353 (II) e 261,417(I) nm sendo provavelmente afetadas pelas linhas 220,140 (II) e 261,382 (II) nm de Ni e Fe, respectivamente.

A linha individual de Zn em 213,857 (II) nm somente apresentou resultado adequado de recuperação em músculo bovino. Por outro lado, a somatória das

intensidades de sinais de diferentes linhas de emissão proporcionou boa exatidão para todos os materiais analisados. Embora a linha 213,857 (II) nm para Zn possua linhas de emissão de Rb (II) e Cu (II) de 214,383 e 213,598 nm, respectivamente, próximas da linha do analito, a resolução do equipamento possibilita a separação das mesmas. Vale destacar que para a melhor combinação de linhas em águas e tecido vegetal a linha 213,857 (II) nm está presente, além disso, a linha 472,215 (I) nm foi a única de acordo com o teste t para a qual não houve diferença significativa em nível de 95% de confiança entre o valor certificado e determinado e a mesma está presente nas duas diferentes combinações. A energia de ionização para Zn é de 9,39 eV e a fração da espécie ionizada no plasma de argônio é de 75%.¹³

A linha de emissão mais intensa para o U 385,957 (II) nm pode estar sofrendo uma interferência positiva da linha de emissão do Fe 385,991 (II) nm, pois a recuperação obtida para essa linha foi de 484 %, contudo, essa linha de emissão do U não faz parte da combinação de linhas que forneceu a melhor exatidão. Para a estratégia de medidas em múltiplas linhas de emissão, a combinação de linhas que apresentou a melhor exatidão para U foi a 409,013 (II), 367,007 (II) e 386,592 (II) nm, apesar dessas linhas serem potencialmente afetadas por linhas de possíveis interferentes próximas ao analito, tais como 367,149 (I) e 386,411 (I) nm de Pb e Mn, respectivamente.

De acordo com os resultados das Tabelas 5.5.1 e 5.5.2 alguns elementos não apresentam exatidão adequada empregando medidas em múltiplas linhas de emissão e nem com as linhas individuais, portanto, como alternativa para tentar melhorar a exatidão para esses elementos foi adotada a estratégia de compatibilização de matriz.

Essa estratégia é comumente aplicada para tentar minimizar interferências não espectrais e para o procedimento ser eficiente a concentração ácida e os principais constituintes inorgânicos dos materiais de referência empregados devem ser os mais similares possíveis nas soluções da curva de calibração, ou seja, quanto mais semelhantes forem as soluções de calibração e as amostras digeridas tanto mais comparáveis serão os efeitos de transporte e os processos que ocorrem no plasma.^{66, 13} Todos os elementos do material de referência certificado foram adicionados nas soluções de calibração nas mesmas concentrações.

A partir dos resultados obtidos para a compatibilização de matriz, observou-se que o procedimento não foi eficiente para o material de referência certificado de músculo bovino e para o material de referência de tecido vegetal se mostrou eficiente apenas para os elementos Al e Mn (Tabela 5.5.4), justamente os dois elementos que não

apresentaram exatidão adequada empregando a calibração com soluções em meio aquoso (Tabela 5.5.1).

Como mencionado no item 5.4, existe outra maneira de verificar a exatidão utilizando medidas em múltiplas linhas de emissão⁵⁵ e os resultados para verificação da exatidão estão apresentados nas Tabelas 5.5.5 e 5.5.6 para os materiais de folhas de tomateiro e de músculo bovino, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos para o material de referência certificado de tecido vegetal para Cd, Co, Cr e Zn foi possível verificar a exatidão utilizando medidas em múltiplas linhas de emissão como relatado na literatura⁵⁵, porém para Cr e Zn os percentuais de recuperação ficaram abaixo de 90 %. Para Al e Mn todas as linhas individuais selecionadas apresentaram um erro de $\pm 20\%$ em relação aos teores certificados. Para o material de músculo bovino foi possível verificar a exatidão para Mn e Zn com valores de recuperação de 86,5 e 96,2 %.

Portanto, tal como anteriormente observado, medidas em múltiplas linhas de emissão podem auxiliar a verificação da exatidão de um método analítico em ICP OES, contudo, deve-se avaliar o ambiente espectral do analito considerando-se a matriz da amostra e a escolha de linhas de emissão deve ser criticamente dependente desse parâmetro. Esses aspectos são mais evidentes quando a matriz empregada é mais complexa.

Tabela 5.5.4. Avaliação da exatidão: Al e Mn concentração (mg kg^{-1}), determinado (det.), certificado (cert.) e recuperação para a melhor combinação de linhas de emissão e a linha de emissão mais intensa empregando material de referência certificado de folhas de tomateiro utilizando a estratégia de compatibilização de matriz (R.S.D., $n = 3$)

Elem.	λ (nm)	[mg kg^{-1}]		% Rec.	R.S.D	Elem.	λ (nm)	[mg kg^{-1}]		% Rec.	R.S.D.
		det.	cert.					det.	cert.		
Al	396,152 (I)	671 \pm 53	598 \pm 12	112,3	8,0	Al	396,152 (I)	576 \pm 45	598 \pm 12	96,4	7,8
	394,401 (I)										
Mn	260,568 (II)	238 \pm 19	246 \pm 8	96,7	8,1	Mn	257,610 (II)	229 \pm 19	246 \pm 8	93,2	8,4
	293,305 (II)										

* I: linha atômica; II: linha iônica

Tabela 5.5.5. Avaliação da exatidão empregando medidas em múltiplas linhas de emissão para Al, Cd, Co, Cr, Mn e Zn em material de referência certificado de tecido vegetal (as linhas consideradas outliers marcadas com asterisco)

Elem.	λ (nm)	[mg kg⁻¹]	SD	Rec. (%)	Elem.	λ (nm)	[mg kg⁻¹]	SD	Rec. (%)
	396,152 (I)*	447,7	3,9	74,9		226,502 (II)	1,25	0,05	82,3
	308,215 (I)*	397,1	6,6	66,4		214,439 (II)	1,33	0,05	87,7
	309,271 (I)*	385,8	5,2	64,5		228,802 (I)	1,52	0,14	99,8
	394,401 (I)*	456,1	6,6	76,3		508,582 (I)*	1,84	0,59	121,3
	237,312 (I)*	382,3	6,2	63,9		361,051 (I)	-	-	-
	236,705 (I)*	359,5	6,3	60,1		326,105 (I)*	2,65	1,01	174,1
Al	Média	-	-	-	Cd	Média	1,37	0,15	90,1
	238,892 (II)*	0,30	0,08	52,6		283,563 (II)	1,75	0,04	87,9
	230,786 (II)	0,50	0,08	88,0		284,325 (II)	1,74	0,04	87,3
	237,863 (II)	0,58	0,10	102,3		267,716 (II)	1,70	0,02	85,2
	231,160 (II)	0,50	0,28	87,9		357,868 (I)	1,84	0,02	92,3
	238,345 (II)	-	-	-		313,205 (II)	1,73	0,06	86,7
	258,033 (II)	0,48	0,88	84,9		284,984 (II)*	1,16	0,01	58,3
Co	Média	0,52	0,93	109,6	Cr	Média	1,75	0,08	87,9

*I: linha atômica, II: linha iônica

Tabela 5.5.5. continuação

Elem.	λ (nm)	[mg kg⁻¹]	SD	Rec.(%)	Elem.	λ (nm)	[mg kg⁻¹]	SD	Rec.(%)
	257,610 (II)*	169,6	3,6	68,9		213,857 (I)	26,7	0,42	86,5
	259,372 (II)*	172,2	3,3	70,0		202,548 (II)*	23,8	0,63	77,2
	294,921 (II)*	173,9	3,8	70,7		206,200 (II)	25,0	0,32	80,8
	260,568 (II)*	179,0	4,3	72,8		334,502 (I)*	20,3	0,64	65,6
	293,305 (II)*	169,7	4,1	69,0		472,215 (I)*	38,8	2,38	125,7
	293,931 (II)*	173,2	4,4	70,4		328,233 (I)*	231,6	16,88	749,4
Mn	Média	-	-	-	Zn	Média	25,84	0,53	83,6

*I: linha atômica, II: linha iônica

Tabela 5.5.6. Avaliação da exatidão empregando medidas em múltiplas linhas de emissão para material de referência certificado de músculo bovino empregando soluções de calibração em meio aquoso (as linhas consideradas outliers estão com asterístico)

Elem.	λ (nm)	[mg kg⁻¹]	SD	Rec. (%)	Elem.	λ (nm)	[mg kg⁻¹]	SD	Rec. (%)
	396,152 (I)*	4,6	0,3	269,5		257,610 (II)*	0,27	0,01	72,7
	308,215 (I)*	-	-	-		259,372 (II)	0,34	0,01	92,1
	309,271 (I)*	-	-	-		294,921 (II)	0,30	0,02	82,3
	394,401 (I)*	4,8	0,3	279,4		260,568 (II)*	1,26	0,08	341,4
	237,312 (I)*	-	-	-		293,305 (II)*	0,25	0,01	68,2
	236,705 (I)*	-	-	-		293,931 (II)*	0,29	0,02	78,8
Al	Média	-	-	-	Mn	Média	0,32	0,02	86,5
	213,857 (I)	134,0	2,4	94,3					
	202,548 (II)	143,7	2,0	101,2					
	206,200 (II)	162,5	3,1	114,5					
	334,502 (I)	122,3	0,8	86,1					
	472,215 (I)	120,7	0,8	85,0					
	328,233 (I)	-	-	-					
Zn	Média	136,6	4,5	96,2					

* I: linha atômica, II: linha iônica

Capítulo 6

CONCLUSÕES

6 – CONCLUSÕES

Devido a necessidade de técnicas instrumentais com alta sensibilidade e rapidez para análise de amostras ambientais, a estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão se mostrou viável para a determinação dos elementos de acordo com a legislação vigente (resolução CONAMA nº 357) para as amostras de águas. De acordo com os teores determinados, o Pb é o elemento mais preocupante, pois as concentrações determinadas nas amostras de Santo Amaro da Purificação (BA) estão acima do limite máximo permitido pela legislação que é ($10 \mu\text{g L}^{-1}$).

Além disso, uma das vantagens da estratégia proposta está relacionada ao aperfeiçoamento dos limites de detecção com relação às linhas de emissão mais intensas que são geralmente empregadas para análises quantitativas. Apesar dos parâmetros PRESS e RMSEP serem ferramentas úteis para avaliar a linearidade, baixos valores desses parâmetros não indicam que a combinação de linhas tenha o menor limite de detecção. Esse aspecto ocorre devido ao fato de ambos avaliarem diferentes aspectos: RMSEP indica que a combinação de linhas oferece a melhor precisão para as determinações e o LOD está relacionado somente com a variação da intensidade do branco e o coeficiente angular. Por outro lado, a diferença nos valores de PRESS e RMSEP para as duas diferentes combinações de linhas de emissão (combinação com menor RMSEP e menor LOD) é pequena, ou seja, a combinação de linhas com menor LOD também possui boa linearidade.

A exatidão da estratégia proposta foi verificada empregando-se materiais de referência certificados de águas, folhas de tomateiro e de músculo bovino. Para águas, as linhas de emissão individuais de Co e Mn apresentaram menores valores de PRESS e RMSEP, mas a melhor exatidão para esses elementos foi obtida com a estratégia de medidas em múltiplas linhas de emissão. Para o material de tecido vegetal, a estratégia proposta não se mostrou satisfatória para aperfeiçoar a exatidão para os elementos Al e Mn, possivelmente devido à presença de interferências espectrais ou não espectrais. Por outro lado, quando aplicado o procedimento de compatibilização de matriz para digeridos de folhas de tomateiro, adequados valores de recuperação foram obtidos para Al e Mn com a estratégia de múltiplas linhas de emissão e com a linha individual para cada elemento. Para o material de músculo bovino, a estratégia de somatória das intensidades de múltiplas linhas de emissão se mostrou satisfatória para Zn. Portanto, medidas em múltiplas linhas de emissão podem ser uma ferramenta útil para auxiliar a

verificação da exatidão de um método analítico em ICP OES, contudo vale ressaltar a importância de avaliar o ambiente espectral do analito na amostra, sendo que a escolha das linhas de emissão será criticamente dependente desse parâmetro.

As condições de operação do equipamento dependem da tarefa analítica e dos custos envolvidos na análise, pois para alguns elementos não há necessidade de se utilizar elevadas potências aplicadas na fonte de rádio-frequência e maior tempo de integração do sinal. A utilização de diferentes sistemas de introdução de amostra não mostrou um ganho significativo nos limites de detecção obtidos para a maioria dos elementos, com exceção do Pb. O Pb é o elemento mais crítico para se determinar em baixas concentrações devido às baixas intensidades relativas das linhas de emissão. Os menores limites de detecção foram obtidos com a câmara ciclônica e nebulizador com ranhura em V, aplicando-se potência de rádio-frequência de 1,0 kW e tempo de integração do sinal de 10 s.

O emprego da estratégia de somatória das intensidades de várias linhas de emissão se mostrou viável para a determinação de metais em diferentes tipos de amostras. As vantagens de se utilizar medidas com múltiplas linhas de emissão foram o aumento de sensibilidade, menores limites de detecção e aplicabilidade para verificar a exatidão de um método analítico em ICP OES. Dessa forma, pode ser ampliada as potencialidades analíticas de uma técnica multielementar tornando-a ainda mais abrangente e robusta para análises de rotina. Contudo, vale ressaltar que devido ao ambiente espectral em ICP OES ser complexo fica evidente que a complexidade da matriz passa a ser um fator ainda mais importante e, conseqüentemente, deve-se avaliar o ambiente espectral do elemento a ser determinado e criteriosamente fazer a seleção das linhas de emissão.

Parte dos resultados desta tese de doutorado foram publicados na *Spectrochimica Acta Part B*, volume 64, páginas 544 - 548, 2009 ([dx.doi.org/10.1016/j.sab.2009.05.009](https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.05.009)).

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOSS, C. B. & FREDEEN, K. J., *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. 2 ed. 1997. 125 p.
2. MONTASER, A. & GOLIGHTLY, D. W., *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*. 1992, New York: VCH Publisher p.
3. MERMET, J. M. & POUSSEL, E., "ICP Emission Spectrometers - 1995 Analytical Figures of Merit". *Appl. Spectrosc.*, **49**(10): A12, 1995.
4. GINÉ-ROSIAS, M. F., *Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)*. vol. 3. 1998, Piracicaba: CENA. 148 p.
5. KUCHARKOWSKI, R.; VOGT, C. & MARQUARTD, D., "Accurate and precise spectrochemical analysis of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O high-temperature superconductor materials". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **366**(2): 146, 2000.
6. KUCHARKOWSKI, R. & VOGT, C., "Simultaneous ICP atomic emission spectrometry for accurate stoichiometric determination: application to a YNi₂B₂C superconducting material system". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**(3): 263, 2002.
7. TREVIZAN, L. C., *Avaliação das condições operacionais de espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial*, in *Química*. 2006, Universidade Federal de São Carlos: São Carlos. p. 136.
8. GOUVEIA, S. T.; SILVA, F. V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A., "Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations". *Anal. Chim. Acta*, **445**(2): 269, 2001.
9. KNAPP, G. & BAUMGARTNER, U., "Interferences in ICP OES by Organic Residue after Microwave-Assisted Sample Digestion". *At. Spectrosc.*, **19**(6): 220, 1998.
10. KUCHARKOWSKI, R.; JANKOVA, D.; HERRMANN, E. & JOHN, A., "Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements -

Applications for the analysis of permalloy". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **361**(6-7): 532, 1998.

11. ROSINI, F.; MATOS, W. O. & NÓBREGA, J. A., "Resolução CONAMA número 357 e técnicas espectroanalíticas: meios adequados aos fins?" *Revista Analytica*, **abril/maio**(22): 74, 2006.

12. CONAMA, *Resolução nº 357, 17/03/2005*. 2005.

13. NOLTE, J., *ICP Emission Spectrometry. A Practical Guide*. 1 ed. 2003, Weinheim: Wiley-VCH. 267 p.

14. TODOLI, J. L. & MERMET, J. M., "Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction". *Spectrochim. Acta B*, **54**(6): 895, 1999.

15. MERMET, J. M., "Trends in instrumentation and data processing in ICP AES". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**(9): 1065, 2002.

16. MERMET, J. M., "Is it possible, necessary and beneficial to perform research in ICP-atomic emission spectrometry?". *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**(1): 11, 2005.

17. WORRSETTAPONG, W.; MA, R.; COX, A. G. & MCLEOD, C. W., "Sensitivity enhancement in ICP emission spectrometry with microcolumn preconcentration and ultrasonic nebulisation". *Interna. J. Environ. Anal. Chem.*, (11-12): 825, 2002.

18. BRENNER, I. B. & DORFMAN, E., "Application of ultrasonic nebulization for the determination of rare earth elements in phosphates and related sedimentary rocks using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with comments on dissolution procedures". *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**(6): 833, 1993.

19. DESBOEUF, K. V.; LOSNO, R. & COLIN, J. L., "Figures of merit of pneumatic and ultrasonic sample introduction systems in inductively coupled plasma-multichannel-based emission spectrometry in an ultra-clean environment". *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**(4): 567, 2003.

20. CERUTTI, S.; SALONIA, J. A.; GÁSQUEZ, J. A.; OLSINA, R. A. & MARTINEZ, L. D., "Determination of scandium in river water by ICP-OES with flowinjection on-

line preconcentration using knotted reactor and ultrasonic nebulization". *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**(10): 1198, 2003.

21. MENEGÁRIO, A. A. & GINÉ, M. F., "Micro-scale flow system for on-line multielement preconcentration from saliva digests and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **56**(10): 1917, 2001.

22. ORTEGA, C.; CERUTTI, S.; OLSINA, R. A.; SILVA, M. F. & MARTINEZ, L. D., "On-line complexation/cloud point preconcentration for the sensitive determination of dysprosium in urine by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry". *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**(2): 270, 2003.

23. OLESIK, J.W.; KINZER, J. A. & HARLEROAD, B., "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Using Nebulizers with Widely Different Sample Consumption Rates". *Anal. Chem.*, **66**: 2022, 1994.

24. TODOLI, J. L. & MERMET, J. M., "Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS". *Spectrochim. Acta B*, **61**: 239, 2006.

25. MALDONADO, D.; CHIRINOS, J.; BENZO, Z.; MARCANO, E.; GÓMEZ, C.; SALAS, J.; QUINTAL, M. & D'SUZE, G., "Direct injection nebulizer with replaceable capillary for micro samples analysis by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry". *Microchim. Acta*, **162**(1-2): 93, 2008.

26. TODOLÍ, J. L. & MERMET, J. M., "Evaluation of a direct injection high-efficiency nebulizer (DIHEN) by comparison with a high-efficiency nebulizer (HEN) coupled to a cyclonic spray chamber as a liquid sample introduction system for ICP-AES". *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**(5): 514, 2001.

27. CHIRINOS, J. R.; KAHEN, K.; O'BRIEN, S. E. & MONTASER, A., "Mixed-gas inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a direct injection high efficiency nebulizer". *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**(1): 128, 2002.

28. O'BRIEN, S. E.; CHIRINOS, J. R.; JORABCHI, K.; KAHEN, K.; CREE, M. E. & MONTASER, A., "Investigation of the direct injection high efficiency nebulizer for

axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**(8): 910, 2003.

29. O'BRIEN, S. E.; MCLEAN, J. A.; ACON, B. W.; ESHELMAN, B. J.; BAUER, W. F. & MONTASER, A., "Determination of Memory-Prone Elements Using Direct Injection High Efficiency Nebulizer Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry". *Appl. Spectrosc.*, **56**(8): 1006, 2002.

30. GROOM, S.; SCHALDACH, G.; ULMER, M.; WALZEL, P. & BERNDT, H., "Adaptation of a new pneumatic nebulizer for sample introduction in ICP spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**(3): 169, 2005.

31. HASAN, T.; PRAPHAIRAKSIT, N. & HOUK, R. S., "Low flow, externally air cooled torch for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial viewing". *Spectrochim. Acta B*, **56**: 409, 2001.

32. SCHALDACH, G.; BERNDT, H. & SHARP B. L., "An application of computational fluid dynamics (CFD) to the characterisation and optimisation of a cyclonic spray chamber for ICP-AES". *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**(7): 742, 2003.

33. BADIEI, H. R. & KARANASSIOS, V., "Rhenium-cup in-torch vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for liquid, slurry or solid micro-samples". *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**(9): 1057, 2000.

34. BADIEI, H. R.; RUTZKE, M. A. & KARANASSIOS, V., "Calcium content of individual, microscopic, (sub) nanoliter volume Paramecium sp. cells using rhenium-cup-in-torch vaporization (ITV) sample introduction and axially viewed ICP-AES". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**(9): 1007, 2002.

35. BADIEI, H. R.; SMITH, A. T. & KARANASSIOS, V., "Rhenium-cup, in-torch vaporization (ITV) sample introduction for axially viewed ICP-AES and its application to the analysis of a microscopic, ng-weigh solid sample". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**(9): 1030, 2002.

36. SMITH, A. T.; BADIEI, H. R.; EVANS, J. C. & KARANASSIOS, V., "Simultaneous determination of the Cd and Zn total burden of individual, nearly

microscopic, nanoliter-volume aquatic organisms (*Hyalella azteca*) by rhenium-cup in-torch vaporization (ITV) sample introduction and axially viewed ICP-AES". *Anal. Bioanal. Chem.*, (380): 212, 2004.

37. RESANO, M.; VANHAECKE, F. & DE LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C., "Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry—a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis". *J. Anal. At. Spectrom.*, **23**(11): 1450, 2008.

38. WENDE, M. C. & BROEKAERT, J. A. C., "Direct solid sampling electrothermal vaporization of alumina for analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **57**(12): 1897, 2002.

39. YINGJIE, L.; BIN, H. & ZUCHENG, J., "On-line cloud point extraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the speciation of inorganic antimony in environmental and biological samples". *Anal. Chim. Acta*, (576): 207, 2006.

40. YINGLIANG, W.; BIN, H.; TIANYOU, P. & ZUCHENG, J., "In-situ separation of chromium(III) and chromium(VI) and sequential ETV-ICP-AES determination using acetylacetone and PTFE as chemical modifiers". *Fresenius J. Anal. Chem.*, (370): 904, 2001.

41. HASSLER, J.; ZARAY, G.; SCHWETZ, K. & FLORIAN, K., "Speciation of aluminum in silicon carbide by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**(9): 954, 2005.

42. XIONG, C.; JIANG, Z. & HU, B., "Speciation of dissolved Fe(II) and Fe(III) in environmental water samples by micro-column packed with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine loaded on microcrystalline naphthalene and determination by electrothermal vaporization inductively coupled plasma-optical emission spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **559**(1-2): 113, 2006.

43. LI, L. & HU, B., "Hollow-fibre liquid phase microextraction for separation and preconcentration of vanadium species in natural waters and their determination by electrothermal vaporization-ICP-OES". *Talanta*, **72**(2): 472, 2007.

44. RYBAK, M. E. & SALIN, E. D., "Development and characterization of induction heating electrothermal vaporization IH-ETV sample introduction for inductively coupled plasma spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **56**(3): 289, 2001.
45. RYBAK, M. E. & SALIN, E. D., "Direct determination of metals in soils and sediments by induction heating-electrothermal vaporization (IH-ETV) inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES)". *Appl. Spectrosc.*, **55**(7): 816, 2001.
46. CARRIÓN, N.; MURILLOA, M.; MONTIELB, E. & DÍAZ, D., "Development of a direct hydride generation nebulizer for the determination of selenium by inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **58**: 1375, 2003.
47. ZOLTAN, T.; BENZO, Z.; MURILLO, M.; MARCANO, E.; GÓMEZ, C.; SALAS, J. & QUINTAL, M., "Performance of a new nebulizer system for simultaneous determination of Sb, Sn (hydride generation), V, and Zn by ICP-OES". *Anal. Bioanal. Chem.*, **382**: 1419, 2005.
48. PENÑ-VÁZQUEZ, E., VILLANUEVA-ALONSO, J., BERMEJO-BARRERA, P., "Optimization of a vapour generation method for metal determination using ICP-OES". *J. Anal. At. Spectrom.*, **22**(6): 642, 2007.
49. DUAN, X.; MCLAUGHLIN, R. L.; BRINDLE, I. D. & CONN, A., "Investigations into the generation of Ag, Au, Cd, Co, Cu, Ni, Sn and Zn by vapour generation and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, together with a mass spectrometric study of volatile species. Determination of Ag, Au, Co, Cu, Ni and Zn in iron". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**(3): 227, 2002.
50. FENG, Y.L.; STURGEON, R. E. & LAM, J. W., "Generation of Atomic and Molecular Cadmium Species from Aqueous Media". *Anal. Chem.*, **75**(3): 635, 2003.
51. MERMET, J. M.; COSNIER, A.; DANTHEZ, Y.; DUBUISSON, C.; FRETTEL, E.; ROGERIEUX, O. & VÉLASQUEZ, S., "Design Criteria for ICP Spectrometry Using Advanced Optical and CCD Technology". *Spectroscopy*, **20**(2): 60, 2005.

52. DANTHEZ, Y.; DUBUISSON, C.; FRETTEL, E.; MERMET, J. M. & ROGERIEUX, O., "A Dedicated Spectra Database for Multiline Selection in ICP-AES". *Applications of ICP & ICP-MS techniques for today's Spectroscopist*, Spectroscopy, 14, 2005.
53. COSNIER, A.; DANTHEZ, Y.; DUBUISSON, C.; FRETTEL, E.; ROGERIEUX, O. & HORIBA, J. Y., "Enhanced reliability in ICP-AES by using multi-line analysis with dedicated interactive assistance tools". *Winter Conference Abstracts, Second Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*: 144, 2006.
54. MERMET, J. M.; COSNIER, A.; FRETTEL, E.; VÉLASQUEZ, S.; GRIGORIEV, A. & DUBUISSON, C., "Multiline Analysis: A Key Technique to Enhance Analytical Reliability in ICP-AES". *Applications of ICP & ICP-MS techniques for today's Spectroscopist*, Spectroscopy, 45, 2006.
55. COSNIER, A.; MERMET, J. M.; VÉLASQUEZ, S. & LÉBOUIL, S., "Application of unique software tools dedicated to multiline analysis by CCD-based ICP-AES for geological samples". *Applications of ICP & ICP-MS techniques for today's Spectroscopist*, Spectroscopy, 42, 2007.
56. GRIFFITHS, M. L.; SVOZIL, D.; WORSFOLD, P.; DENHAM, S. & EVANS, E. H., "Variable reduction algorithm for atomic emission spectra: application to multivariate calibration and quantitative analysis of industrial samples". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**(8): 800, 2002.
57. KOCH, J.; SCHALDACH, G.; BERNDT, H. & NIEMAX, K., "Numerical simulation of aerosol transport in atomic spectrometry". *Anal. Chem.*, **76**(7): 130A, 2004.
58. Manual de controle do ICP OES com configuração axial (ICP Expert versão 1.2).
59. FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S. & VOLPE, P. L. O., "Chemometrics I: Multivariate calibration, a tutorial". *Quim. Nova*, **22**(5): 724, 1999.

60. CARRILHO, E. N. V. M.; GONZALEZ, M. H.; NOGUEIRA, A. R. A.; CRUZ, G. M. & NÓBREGA, J. A., "Microwave-assisted acid decomposition of animal- and plant-derived samples for element analysis". *J. Agric. Food Chem.*, **50**: 4164, 2002.
61. CHAUSSEAU, M.; POUSSEL, E. & MERMET, J. M., "Energy-related net signal optimization based on response surface in axially-viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with multichannel detection". *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**(5): 498, 2001.
62. SILVA, C. S.; NÓBREGA, J. A. & BLANCO, T., "Análise de suspensões de argilas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido com configuração axial". *Quim. Nova*, **25**(6): 1194, 2002.
63. ARDELT, D.; IVANOV, P. & SCHULZ, O., "Analysis of drinking water using ICP-OES". *Applications of ICP & ICP-MS techniques for today's Spectroscopist: Spectroscopy*, 40, 2007.
64. MAZONI, P. & MINAS, R., *Poluição por chumbo em Santo Amaro da Purificação*, <http://www.ida.org.br/denuncias/77-poluicao/173-poluicao-por-chumbo-em-santo-amaro-da-purificacao>, acesso em 21/03/2010. 2009.
65. SILVA, F.V.; TREVIZAN, L. C.; SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A. R. A. & NOBREGA, J. A., "Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations". *Spectrochim. Acta B*, **57**(12): 1905, 2002.
66. THOMPSON, M.; RAMSEY, M. H. & COLES, B. J., "Interactive matrix matching: A new method of correcting interference effects in inductively coupled plasma spectrometry". *Analyst*, **107**: 1286, 1982.

APÊNDICES

Limites de detecção e quantificação, BEC (Concentração equivalente ao sinal de fundo) obtidos para Al na ausência e presença de concomitantes. A segunda, terceira e quarta linhas representam a combinação com o menor valor de RMSEP, o menor LOD e a linha de emissão mais intensa, respectivamente.

λ (nm)	Al ($\mu\text{g L}^{-1}$)			λ (nm)	Al ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	sem concomitantes				com concomitantes		
	BEC	LOD	LOQ		BEC	LOD	LOQ
todos	100,3	10,8	35,8	todos	85,5	14,7	48,8
396,152 (I)	13,8	29,5	98,3	394,401 (I)	53,7	53,6	178,6
237,312 (I)				237,312 (I)			
236,705 (I)							
396,152 (I)	99,6	10,5	34,9	396,152 (I)	52,3	7,1	23,7
308,215 (I)				309,271 (I)			
309,271 (I)				394,401 (I)			
394,401 (I)				236,705 (I)			
237,312 (I)							
396,152 (I)	10,0	15,6	52,1	396,152 (I)	27,2	15,9	52,9
308,215 (I)	256,4	24,8	82,7	308,215 (I)	384,0	25,6	85,4
309,271 (I)	446,4	23,6	78,5	309,271 (I)	143,3	41,5	138,2
394,401 (I)	10,8	23,0	76,6	394,401 (I)	55,6	61,2	203,8
237,312 (I)	34,6	46,7	155,4	237,312 (I)	40,3	42,6	141,9
236,705 (I)	178,6	333,3	1109,8	236,705 (I)	49,4	67,1	223,6

* I: linha atômica; II: linha iônica; todos: inclui as 6 (seis) linhas de emissão selecionadas

Limites de detecção e quantificação, BEC (Concentração equivalente ao sinal de fundo) obtidos para Cd na ausência e presença de concomitantes. A segunda, terceira, quarta e quinta linhas representam a combinação com menor valor de RMSEP, menor LOD e a linha de emissão mais intensa, respectivamente.

λ (nm)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)			λ (nm)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	sem concomitantes				com concomitantes		
	BEC	LOD	LOQ		BEC	LOD	LOQ
todos	0,49	0,27	0,89	todos	2,68	1,51	5,02
226,502 (II)	0,27	0,25	0,83	214,439 (II)	5,72	4,15	13,81
228,802 (I)				361,051 (I)			
				326,105 (I)			
226,502 (II)	0,25	0,23	0,76	226,502 (II)	1,05	0,48	1,60
214,439 (II)				214,439 (II)			
228,802 (I)				228,802 (I)			
226,502 (II)	0,27	0,29	0,97	226,502 (II)	0,70	0,71	2,36
214,439 (II)	0,22	0,41	1,36	214,439 (II)	1,13	0,86	2,86
228,802 (I)	0,27	0,42	1,40	228,802 (I)	1,63	1,01	3,36
508,582 (I)	4,52	4,20	14,00	508,582 (I)	11,13	31,12	103,62
361,051 (I)	4,16	4,10	13,65	361,051 (I)	27,83	41,56	138,39
326,105 (I)	1,68	2,63	8,75	326,105 (I)	69,10	73,89	246,05

* I: linha atômica; II: linha iônica; todos: inclui as 6 (seis) linhas de emissão selecionadas

Limites de detecção e quantificação, BEC (Concentração equivalente ao sinal de fundo) obtidos para Co na ausência e presença de concomitantes. A segunda linha representa a combinação com menor valor de RMSEP, a terceira e quinta linhas o menor LOD e a quarta linha a linha de emissão mais intensa sem e com concomitantes, respectivamente.

λ (nm)	Co ($\mu\text{g L}^{-1}$)			λ (nm)	Co ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	sem concomitantes				com concomitantes		
	BEC	LOD	LOQ		BEC	LOD	LOQ
todos	10,9	8,3	27,6	todos	5,3	4,4	14,7
238,892 (II)	9,6	11,0	36,8	238,892 (II)	4,6	8,4	27,8
237,863 (II)							
231,160 (II)							
238,892 (II)	10,7	8,1	26,8				
230,786 (II)							
237,863 (II)							
231,160 (II)							
258,033 (II)							
238,892 (II)	8,0	16,0	53,4				
230,786 (II)	9,9	13,5	44,9	230,786 (II)	6,2	11,7	39,1
237,863 (II)	9,4	19,5	65,1	237,863 (II)	4,3	10,9	36,3
231,160 (II)	19,0	18,7	62,1	231,160 (II)	7,7	10,3	34,4
238,345 (II)	11,9	32,0	106,5	238,345 (II)	4,7	10,0	33,3
258,033 (II)	13,2	21,8	72,7	258,033 (II)	6,3	12,0	40,1

* I: linha atômica; II: linha iônica; todos: inclui as 6 (seis) linhas de emissão selecionadas

Limites de detecção e quantificação, BEC (Concentração equivalente ao fundo) obtidos para Cr na ausência e presença de concomitantes. A segunda, terceira e quarta linhas representam a combinação com menor valor de RMSEP, o menor LOD e a linha de emissão mais intensa, respectivamente.

λ (nm)	Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)			λ (nm)	Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	sem concomitantes				com concomitantes		
	BEC	LOD	LOQ		BEC	LOD	LOQ
todos	14,5	6,1	20,3	todos	15,3	4,3	14,4
267,716 (II)	25,6	12,7	42,3	284,325 (II)	16,6	7,6	25,3
357,868 (I)				267,716 (II)			
				284,984 (II)			
283,563 (II)	13,02	0,074	0,246	283,563 (II)	11,8	0,042	0,139
267,716 (II)				267,716 (II)			
357,868 (I)				357,868 (I)			
284,984 (II)				284,984 (II)			
283,563 (II)	6,4	0,13	0,45	283,563 (II)	22,8	0,074	0,2
284,325 (II)	17,8	0,12	0,40	284,325 (II)	40,5	0,165	0,5
267,716 (II)	32,3	0,15	0,50	267,716 (II)	3,6	0,88	0,3
357,868 (I)	6,0	0,23	0,79	357,868 (I)	4,4	0,092	0,3
313,205 (II)	11,6	0,18	0,61	313,205 (II)	4,1	0,106	0,4
284,984 (II)	7,2	0,12	0,40	284,984 (II)	-	-	-

* I: linha atômica; II: linha iônica; todos: inclui as 6 (seis) linhas de emissão selecionadas

Limites de detecção e quantificação, BEC (Concentração equivalente ao sinal de fundo) obtidos para Mn na ausência e presença de concomitantes. A segunda e oitava linhas com concomitantes representam a combinação com menor LOD e menor valor de RMSEP, respectivamente.

λ (nm)	Mn ($\mu\text{g L}^{-1}$)			λ (nm)	Mn ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	sem concomitantes				com concomitantes		
	BEC	LOD	LOQ		BEC	LOD	LOQ
all	4,4	4,2	14,0	all	11,1	11,4	38,1
257,610 (II)**	1,9	1,5	5,1	257,610 (II)	11,7	3,3	10,9
				294,921 (II)			
				260,568 (II)			
				293,305 (II)			
				257,610 (II)	6,8	22,5	74,9
259,372 (II)	4,7	9,2	30,7	259,372 (II)	7,4	22,9	76,2
294,921 (II)	6,1	18,2	60,8	294,921 (II)	7,5	21,8	72,8
260,568 (II)	8,6	17,7	58,9	260,568 (II)	54,4	23,8	79,4
293,305 (II)	7,6	21,6	71,9	293,305 (II)	8,5	24,1	80,2
293,931 (II)	6,4	17,8	59,5	293,931 (II)	7,2	21,9	72,8

* I: linha atômica; II: linha iônica; todos: inclui as 6 (seis) linhas de emissão selecionadas. ** menor valor de RMSEP e menor LOD

Limites de detecção e quantificação, BEC (Concentração equivalente ao sinal de fundo) obtidos para Pb na ausência e presença de concomitantes. A segunda e terceira linhas representam a combinação com menor valor de RMSEP e menor LOD, respectivamente.

λ (nm)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)			λ (nm)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	sem concomitantes				Com concomitantes		
	BEC	LOD	LOQ		BEC	LOD	LOQ
todos	34,5	25,7	85,5	todos	14,3	162,2	540,2
220,353 (II)	46,7	38,4	127,7	220,353 (II)	45,1	28,1	93,6
283,205 (I)				405,781 (I)			
280,199 (I)				261,417 (I)			
220,353 (II)	17,9	15,2	50,6				
280,199 (I)							
220,353 (II)	114,1	156,6	521,5	220,353 (II)	31,9	26,2	87,4
405,781 (I)	18,1	26,0	86,6	405,781 (I)	428,6	178,0	592,8
283,305 (I)	130,7	221,5	737,7	283,305 (I)	56,3	76,5	254,8
261,417 (I)	194,6	424,6	1413,9	261,417 (I)	67,9	112,2	373,7
280,199 (I)	17,8	17,6	58,5	280,199 (I)	-	-	-
217,000 (I)	17,8	48,5	161,4	217,000 (I)	84,7	80,2	267,0

* I: linha atômica; II: linha iônica; todos: inclui as 6 (seis) linhas de emissão selecionadas

Limites de detecção e quantificação, BEC (Concentração equivalente ao sinal de fundo) obtidos para Zn na ausência e presença de concomitantes. A segunda, terceira e quarta linhas representam a combinação com menor valor de RMSEP, o menor LOD e a linha de emissão mais intensa, respectivamente.

λ (nm)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)			λ (nm)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	sem concomitants				com concomitants		
	BEC	LOD	LOQ		BEC	LOD	LOQ
todos	50,9	49,1	163,6	todos	11,1	11,4	38,1
472,215 (I)	102,5	210,5	700,9	472,215 (I)	53,0	88,0	293,2
328,233 (I)				328,233 (I)			
213,857 (I)	40,1	20,6	68,8	213,857 (I)	16,0	6,7	22,2
206,200 (II)				202,548 (II)			
334,502 (I)				206,200 (II)			
328,233 (I)				334,502 (I)			
213,857 (I)	31,3	24,5	81,7	213,857 (I)	16,9	9,6	32,1
202,548 (II)	160,2	315,3	1050,0	202,548 (II)	11,6	11,0	36,6
206,200 (II)	21,9	65,1	216,9	206,200 (II)	26,0	13,6	45,2
334,502 (I)	545,7	1119,3	3727,2	334,502 (I)	18,2	33,1	110,2
472,215 (I)	88,5	250,2	833,2	472,215 (I)	36,9	102,8	342,3
328,233 (I)	122,1	311,1	1035,9	328,233 (I)	134,4	120,2	400,3

* I: linha atômica; II: linha iônica; todos: inclui as 6 (seis) linhas de emissão selecionadas