

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA CERVEIRA

**USO DE NITROGÊNIO EM NEBULIZADOR DE ALTA EFICIÊNCIA PARA
INTRODUÇÃO DE SOLUÇÕES NO PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Porto Alegre, dezembro de 2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA CERVEIRA

**USO DE NITROGÊNIO EM NEBULIZADOR DE ALTA EFICIÊNCIA PARA
INTRODUÇÃO DE SOLUÇÕES NO PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de conclusão de curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Profa. Dra. Dirce Pozebon
Orientadora

Porto Alegre, dezembro de 2012.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Profa. Dra. Dirce Pozebon, pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa, pela atenção, dedicação e ensino proporcionado durante o andamento do trabalho.

A todos os colegas do laboratório D217, em especial ao Guilherme L. Scheffler pela atenção, conhecimento compartilhado, paciência e ajuda nas etapas deste trabalho, e à Camila A. Martins pelo apoio e amizade.

Ao corpo docente da Universidade pelo ensino proporcionado ao longo do o curso.

À minha família, especialmente meus pais Eliane e Cesar, por sempre acreditarem em mim, pela compreensão e ajuda sempre que preciso.

Aos meus queridos amigos que estiveram sempre presentes, em especial à Jucelaine, Guilherme, Débora, Eric e Roberta, que me ajudaram sempre que precisei e que souberam me entender nos momentos ruins.

À FAPERGS pelo apoio financeiro.

“Quando nada parece ajudar, lembro do cortador de pedras martelando a rocha, talvez cem vezes sem que uma só rachadura apareça. Porém, na centésima primeira, a pedra se abre em duas e sei que não foi aquela a que consegui, mas todas as que vieram antes”

Jacob A. Riis

RESUMO

Técnicas de plasma indutivamente acoplado (ICP) são amplamente utilizadas para determinação de um grande número de elementos químicos, devido, principalmente, aos baixos limites de detecção (LD), rapidez de análise, ampla faixa linear dinâmica, adequada precisão e exatidão, além do caráter multielementar. Uma vez que amostras na forma líquida são introduzidas no ICP, a forma de introdução da solução no mesmo é importante, pois afeta a precisão e exatidão dos resultados. Encontram-se disponíveis no mercado sistemas de nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol, também chamados de nebulizadores de alta eficiência, onde o aquecimento do aerossol úmido na câmara de nebulização e o subsequente resfriamento do mesmo em um condensador permitem aumentar a eficiência de transporte da solução da amostra até o ICP, em cerca de três vezes. Uma entrada presente no condensador permite que um gás adicional seja introduzido no sistema, com o objetivo de melhorar a sensibilidade e diminuir possíveis interferências, dependendo da técnica utilizada. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência do N₂ adicionado ao nebulizador de alta eficiência com dessolvatação do aerossol, com respeito à técnica de ICP OES (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado), com vista de observação axial do plasma. O trabalho envolveu a determinação dos limites de detecção (LDs) e quantificação (LQs), a precisão e exatidão das medidas efetuadas mediante adição de N₂, além da robustez do plasma e efeito de interferentes. Os resultados obtidos demonstraram que a adição de N₂ tornam o plasma mais robusto, não sendo observadas significativas degradações nos LDs ou no desempenho da técnica. Os efeitos de matriz foram minimizados, indicando que, com a adição de N₂, a transferência de energia plasma-partícula é mais eficiente. A análise do material de referência certificado NIST/1640 indicou que a exatidão não é prejudicada mediante adição de N₂.

Palavras-chave: Nebulizador de alta eficiência com dessolvatação do aerossol. ICP OES. Adição de N₂. Robustez do plasma. Interferências de matriz.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do princípio de emissão atômica.....	12
Figura 2 – Representação de uma tocha de plasma indutivamente acoplado. As cores azul e vermelha referem-se ao Y; na zona analítica predomina a emissão iônica (íons Y emitem na região do azul) e na zona de radiação inicial predomina a emissão atômica (átomos de Y emitem no vermelho).....	13
Figura 3 – Esquema da sequência da formação do plasma indutivamente acoplado. A - gás Ar é introduzido na tocha; B - a energia RF é aplicada à bobina; C - uma descarga (por uma bobina Tesla) produz elétrons livres; D - os elétrons livres são acelerados pelo campo magnético, causando a ionização e formação do plasma e E - entrada do aerossol da amostra no plasma, conduzido pelo gás nebulizador.	14
Figura 4 – Representação esquemática dos possíveis processos de uma amostra em um ICP. 15	
Figura 5 - Representação esquemática de três tipos de nebulizadores pneumáticos empregados: (a) nebulizador concêntrico; (b) nebulizador de fluxo cruzado e (c) nebulizador Babington.	16
Figura 6 – Representação esquemática do nebulizador pneumático/dessolvatação do aerossol APEX-Q, comercializado pela Elemental Scientific.....	17
Figura 7 – Efeito da concentração do ácido nítrico em (a) e ácido clorídrico em (b) sobre a robustez do plasma em função dos nebulizadores; APEX: nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol.....	25
Figura 8 – Razão Mg(II) 280,270 nm/Mg(I) 285,213 nm em função da vazão do gás nebulizador (a), potência RF aplicada ao plasma (b) e da vazão da amostra (c).....	26
Figura 9 – Efeito da vazão de nitrogênio adicionado ao plasma de Ar sobre a razão Mg(II) 280,270 nm/Mg(I) 285,213 nm, para os nebulizadores GemCone acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica e APEX (nebulizador pneumático com sistema de dessolvatação do aerossol).....	28
Figura 10 – Intensidade relativa dos sinais Mg(II) e Mg(I) em função da adição de nitrogênio ao nebulizador APEX-Q (nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol).	29
Figura 11 – Efeito da concentração da matriz (Ca, K e Na) sobre a razão Mg(II)/Mg(I); APEX: nebulizador pneumático com sistema de dessolvatação do aerossol e ciclônica: câmara de nebulização (nebulização convencional).	30
Figura 12 – Efeito da introdução de 500 mg L ⁻¹ de Na no ICP de argônio.....	31

Figura 13 – Relação dos sinais das linhas de emissão em um plasma Ar-N ₂ e em plasma Ar; uma solução contendo 50 µg L ⁻¹ dos elementos foi utilizada; um nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol foi utilizado para introduzir a solução no ICP.....	32
Figura 14 – Efeito da adição de N ₂ na intensidade relativa (sinal em presença de N ₂ /sinal na ausência de N ₂) dos elementos; uma solução contendo 50 µg L ⁻¹ dos elementos foi utilizada; um nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol foi utilizado para introduzir a solução no ICP.....	33
Figura 15 – Efeito da adição de N ₂ ao plasma de Ar em função da supressão do sinal do analito causada pela matriz (0,0 a 1000 mg L ⁻¹ de Ca, K e Na, respectivamente); uma solução contendo 50 µg L ⁻¹ dos elementos foi utilizada e um nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol foi utilizado para introduzir a solução no ICP.....	34
Figura 16 – Efeito da matriz (1000 mg L ⁻¹ de Ca, K e Na, respectivamente) na supressão do sinal de alguns elementos.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros operacionais e acessórios utilizados nas determinações por ICP OES.	23
Tabela 2 – Equação de regressão linear das curvas de calibração obtidas para diferentes temperaturas do nebulizador APEX-Q.	24
Tabela 3 – Parâmetros da curva de calibração, LD e LQ obtidos em um plasma de Ar, com e sem adição de N ₂ . I e II referem-se à linha atômica e iônica, respectivamente.	36
Tabela 4 – Resultados da análise da amostra certificada NIST 1640 – <i>Trace elements in natural water</i>	37

LISTA DE ABREVIACOES

EIEs – Elementos Facilmente Ionizáveis

ICP - Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-MS - Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Quantificação

LTE – Equilíbrio Termodinâmico Local

NIST – *National Institute of Standart and Technology*

RF – Radiofrequência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1	TÉCNICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO.....	11
2.1.1	O plasma indutivamente acoplado.....	11
2.1.2	A formação do plasma indutivamente acoplado.....	12
2.1.3	Sistema de introdução da amostra no plasma.....	14
2.2	ADIÇÃO DE NITROGÊNIO AO ICP.....	17
2.3	AVALIAÇÃO DA ROBUSTEZ DO PLASMA.....	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	22
3.2	LIMPEZA DO MATERIAL.....	22
3.3	INSTRUMENTAÇÃO.....	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO NEBULIZADOR.....	24
4.2	ROBUSTEZ DO PLASMA.....	24
4.3	EFEITO DO NITROGÊNIO NA INTENSIDADE RELATIVA DE DIVERSOS ELEMENTOS.....	31
4.4	EFEITO DA MATRIZ NA INTENSIDADE DE EMISSÃO.....	33
4.5	LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO.....	35
4.6	ANÁLISE DE MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO.....	37
5	CONCLUSÕES.....	38
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39
	APÊNDICE.....	42

1 INTRODUÇÃO

As técnicas de plasma indutivamente acoplado (ICP), tanto a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) quanto a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) são amplamente utilizadas para determinação de um grande número de elementos químicos, devido, principalmente, aos baixos limites de detecção, rapidez de análise, ampla faixa linear dinâmica, adequadas precisão e exatidão, além do caráter multielementar. Usualmente, amostras na forma líquida são introduzidas no ICP, o que torna necessária uma etapa prévia de tratamento das mesmas, com ácidos e outros reagentes para a decomposição da amostra e solubilização dos analitos. Uma vez que a solução da amostra é nebulizada, as gotículas selecionadas na câmara de nebulização são transportadas ao ICP, onde os processos de dessolvatação, dissociação e excitação e/ou ionização do analito (elemento químico) ocorrem sequencialmente. Consequentemente, a forma de introdução da solução da amostra no ICP é importante, podendo afetar a precisão e exatidão dos resultados. O tipo de nebulizador e câmara de nebulização utilizados, para introduzir a solução da amostra no ICP, influenciam no tamanho das gotículas do aerossol úmido gerado e, com isso, no transporte das mesmas até o ICP.

Diversos nebulizadores e câmaras de nebulização foram desenvolvidos e estudos realizados no sentido de aumentar a eficiência dos sistemas de introdução de soluções no ICP. Destacam-se os nebulizadores ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol. Sistemas deste tipo foram avaliados em diversos estudos, mostrando-se eficientes, uma vez que melhoram a sensibilidade por aumentar eficiência de transporte da solução da amostra até o plasma e, dependendo do caso, reduzir interferências. No caso da nebulização ultrassônica, as gotículas geradas são de tamanho tal, que maior número delas chega até o ICP, quando comparada à nebulização pneumática. Contudo, o consumo de solução da amostra na nebulização ultrassônica é bem mais alto quando comparada à nebulização pneumática. No caso dos nebulizadores pneumáticos, foi observado que a dessolvatação do aerossol reduz com maior facilidade a formação de óxidos no plasma e, além disso, podem ser utilizados menores volumes de amostra. Encontra-se disponível no mercado um sistema de nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol, onde o aquecimento do aerossol úmido na câmara de nebulização e o subsequente resfriamento em um condensador permitem aumentar a eficiência de transporte da solução da amostra até o ICP em cerca de três vezes. Uma entrada presente no condensador permite que um gás adicional seja introduzido no sistema, com o objetivo de proporcionar uma melhoria na qualidade do aerossol e, consequentemente, da sensibilidade.

Como rotina, os equipamentos de ICP utilizam argônio (Ar) para geração e manutenção do plasma, por se tratar de um gás que possui uma alta energia de ionização, facilitando a excitação/ionização de muitos elementos, além do custo relativamente baixo e da alta pureza desse gás. Entretanto, a adição de gases auxiliares (como O₂, N₂, ar, He, Xe e CH₄) tem sido investigada, por proporcionarem redução de interferências e aumentarem a razão sinal-ruído, incrementando a sensibilidade para diversos elementos. Dentre as misturas de gases binários no plasma, a mistura Ar-N₂ é comumente empregada, onde diversos estudos reportam a diminuição de interferentes mediante a adição de N₂ ao plasma de Ar. Contudo, estes estudos foram focados à técnica de ICP-MS e até agora foi encontrado um único trabalho envolvendo a adição de N₂ nas determinações por ICP OES, com configuração axial do plasma (OHATA et al, 2009).

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência do N₂ adicionado ao nebulizador de alta eficiência com dessolvatação do aerossol, com respeito à técnica de ICP OES, com vista de observação axial do plasma. O estudo incluiu a determinação da razão sinal/ruído, os limites de detecção (LDs) e quantificação (LQs), a precisão e exatidão das medidas efetuadas mediante adição de N₂, além da robustez do plasma e efeito de interferentes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TÉCNICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

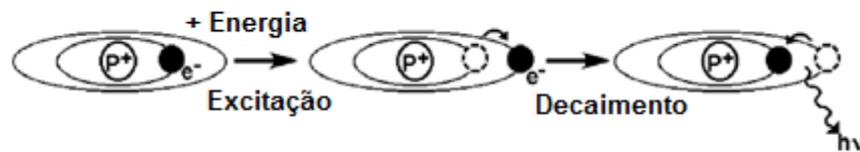
2.1.1 O plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma das ferramentas analíticas mais populares e usualmente empregadas para a determinação de metais e metalóides. A técnica fundamenta-se na emissão da radiação eletromagnética, a qual se encontra representada na Figura 1. Quando um fóton é incidido sobre um átomo gasoso ocorre a absorção de energia, sendo o elétron mais externo promovido para um estado de mais alta energia, passando assim para um estado excitado. Uma vez que esse nível de energia não é estável, após a absorção da radiação, o elétron retorna ao estado de energia anterior. Este processo de decaimento do elétron de um estado excitado para um estado de mais baixa energia é conhecido como emissão (SKOOG et al., 2006). Cada elemento possui seu próprio conjunto característico de níveis de energia e, assim, o seu próprio e único conjunto de comprimentos de onda onde ocorrem absorção e emissão da

radiação eletromagnética. É esta propriedade que torna a espectrometria atômica uma técnica analítica útil para a determinação de diversos elementos (BOSS; FREDEEN, 1997).

Com o uso da espectrometria de emissão atômica é possível quantificar elementos presentes em uma amostra, mediante medição da radiação de determinado comprimento de onda que chega até um detector fotométrico.

Figura 1 - Representação esquemática do princípio de emissão atômica.



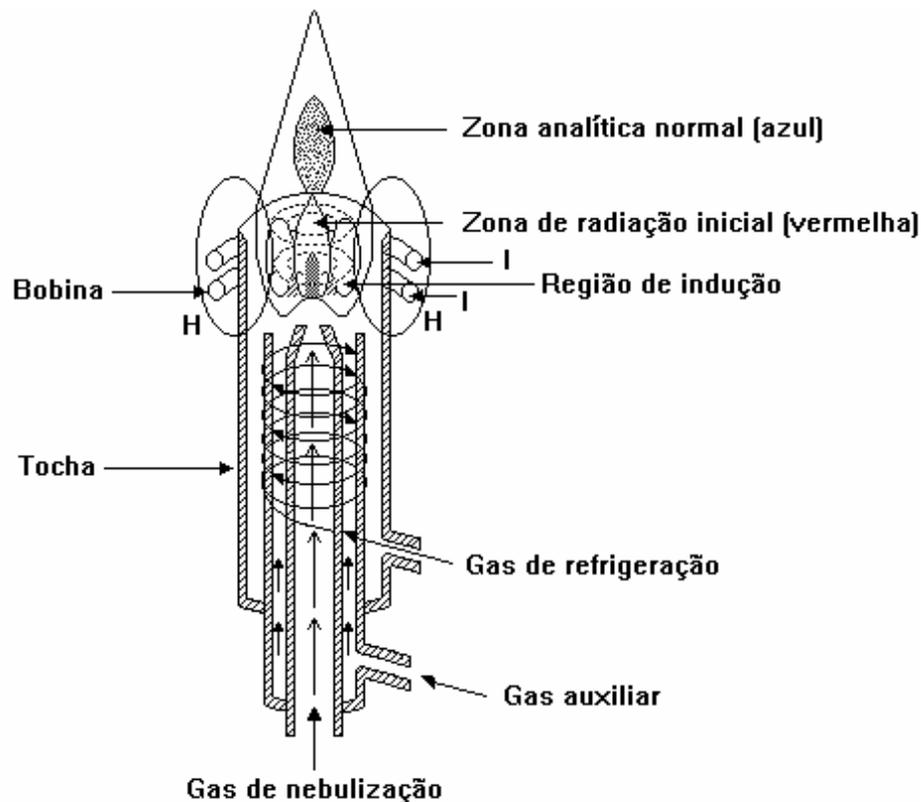
Fonte: Adaptado de BOSS; FREDEEN, 1997.

2.1.2 A formação do plasma indutivamente acoplado

Por definição, o plasma indutivamente acoplado (ICP) é um gás parcialmente ionizado e neutro, onde estão presentes cátions e elétrons em mesmo número (MERMET, 2007). Ele é gerado em uma tocha de quartzo, a qual se encontra envolta por uma bobina de indução eletromagnética, responsável por manter o plasma através do acoplamento da radiofrequência (RF). Para o plasma de argônio é utilizada a frequência de 27 ou 40 MHz e a potência podendo variar de 800 a 1500 W (BOSS; FREDEEN, 1997).

A tocha é formada por um conjunto de três tubos concêntricos, com entradas independentes por onde flui o gás, sendo usualmente empregado o argônio (Ar). Na parte externa, o gás é introduzido tangencialmente com vazão de 8 a 20 L min⁻¹, com o intuito de gerar e sustentar o plasma. Na seção intermediária, a entrada do gás auxiliar tem a função de estabilizar e manter o plasma durante a introdução da amostra no mesmo, onde as vazões podem variar de 0,1 a 1,5 L min⁻¹. Na parte interna (tubo injetor) ocorre o transporte do aerossol úmido da amostra, por arraste pelo gás nebulizador, em vazões próximas a 1 L min⁻¹. Na Figura 2 é apresentado um esquema de uma tocha utilizada em ICP OES.

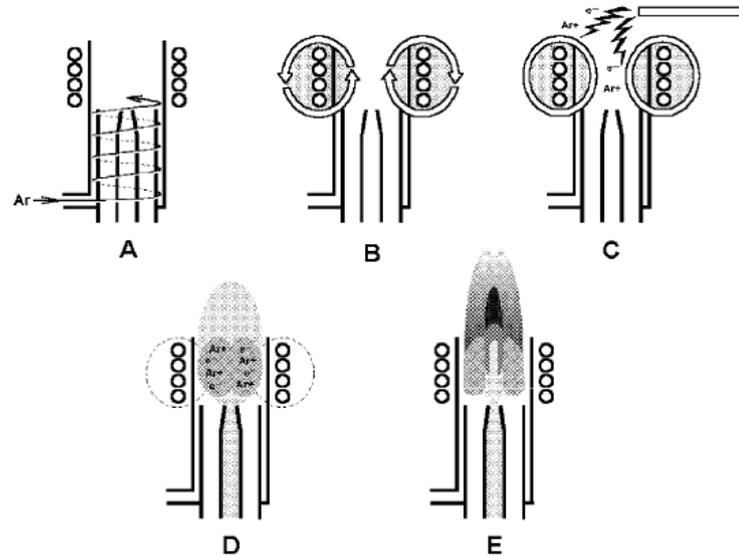
Figura 2 – Representação de uma tocha de plasma indutivamente acoplado. As cores azul e vermelha referem-se ao Y; na zona analítica predomina a emissão iônica (íons Y emitem na região do azul) e na zona de radiação inicial predomina a emissão atômica (átomos de Y emitem no vermelho)



Fonte: JARVIS, K.E.; GRAY, A.L.; HOUK, R.S., 1992.

Para que o plasma seja gerado é preciso uma descarga elétrica na bobina de indução, levando assim à formação de um campo magnético oscilante, por onde passa o Ar. Primeiramente, na região de entrada do Ar na tocha, o gás é parcialmente ionizado através de uma descarga elétrica por uma bobina Tesla (Figura 3) tornando-o um gás condutivo. Ao atingir o campo magnético oscilante, os elétrons e íons do gás parcialmente ionizado passam a percorrer caminhos anulares e aleatórios no interior da tocha. Com um aumento da energia na fonte de RF aplicada à bobina de indução, esses elétrons e íons são acelerados pelo campo magnético, e a energia é transferida para outros átomos através das colisões. Uma vez que átomos de Ar são continuamente introduzidos no plasma, estes sofrem colisões com os íons e elétrons, levando a um aumento da temperatura de até 10.000K (GINÉ, 1998). Na Figura 3 é apresentado um esquema da sequência de formação do plasma indutivamente acoplado.

Figura 3 – Esquema da sequência da formação do plasma indutivamente acoplado. A - gás Ar é introduzido na tocha; B - a energia RF é aplicada à bobina; C - uma descarga (por uma bobina Tesla) produz elétrons livres; D - os elétrons livres são acelerados pelo campo magnético, causando a ionização e formação do plasma e E - entrada do aerossol da amostra no plasma, conduzido pelo gás nebulizador.

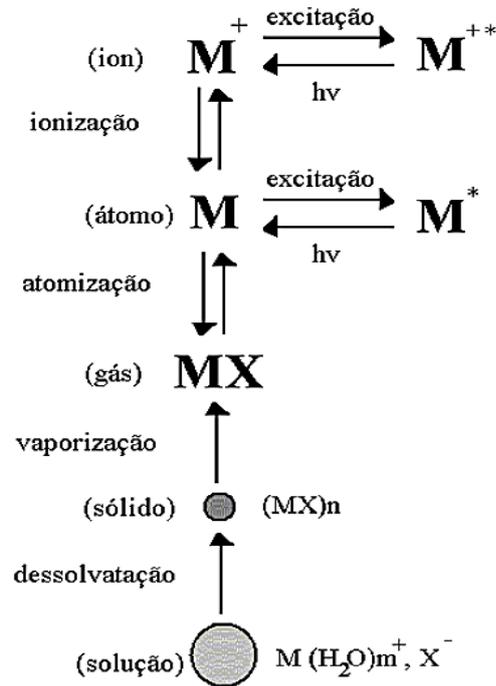


Fonte: BOSS; KENNETH, 1997.

2.1.3 Sistema de introdução da amostra no plasma

Frequentemente, a amostra deve estar na forma líquida para que possa ser introduzida no ICP, tornando-se muitas vezes necessária uma etapa de decomposição da mesma e solubilização dos elementos de interesse, com o auxílio de ácidos e outros reagentes (BECKER, 2005; TODOLÍ; MERMET, 2006). A solução é aspirada com o auxílio de uma bomba peristáltica para um nebulizador, que converte a amostra em um fino aerossol. Uma vez que a solução da amostra é nebulizada, as gotículas são selecionadas em uma câmara de nebulização e transportadas ao ICP; as gotículas maiores são drenadas para descarte. Ao atingir o ICP, as partículas selecionadas sofrem dessolvatação, formando um aerossol seco, o qual é volatilizado, convertendo os elementos de interesse em átomos livres para posterior excitação (atomização ou ionização). Na Figura 4 é mostrado um esquema dos possíveis processos que ocorrem com a amostra e o analito quando em contato com o plasma (na região central do mesmo).

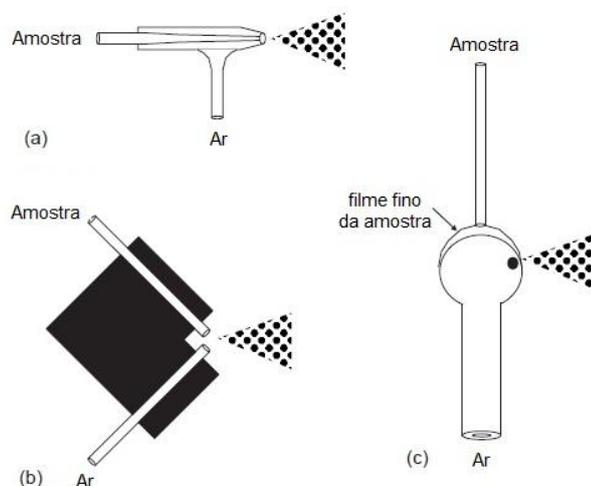
Figura 4 – Representação esquemática dos possíveis processos de uma amostra em um ICP.



Fonte: Adaptação de: BOSS; KENNETH, 1997.

O processo de introdução da solução da amostra no ICP é um fator importante, pois pode afetar a precisão e exatidão dos resultados. O tipo de nebulizador e câmara de nebulização utilizados influenciam no tamanho e distribuição de tamanho das gotículas do aerossol úmido e, conseqüentemente, no transporte das mesmas até o plasma. Comumente em análises por ICP são empregados nebulizadores pneumáticos, os quais, além de aspirar a amostra, são responsáveis pela formação do aerossol úmido. Como exemplos, citam-se os nebulizadores concêntricos, de fluxo cruzado e Babington, apresentados na Figura 5. Contudo, a eficiência da nebulização desses nebulizadores é limitada, onde apenas uma pequena fração (de 2 a 5%) da solução da amostra nebulizada realmente atinge o plasma, o que pode tornar-se uma preocupação quando o volume da amostra é limitado ou a medição deve ser realizada próxima ao limite de detecção (HOU; JONES, 2000; PETRY, 2005).

Figura 5 - Representação esquemática de três tipos de nebulizadores pneumáticos empregados: (a) nebulizador concêntrico; (b) nebulizador de fluxo cruzado e (c) nebulizador Babington.



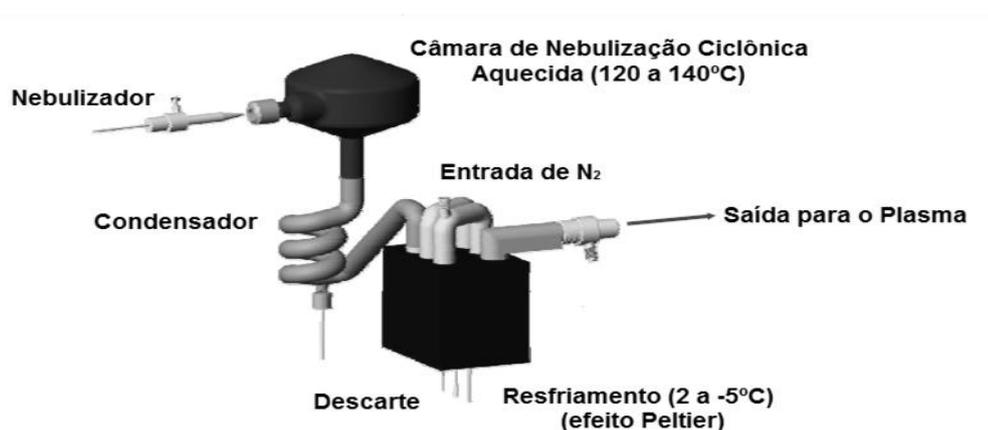
Fonte: HOU; JONES, 2000.

Visando um aumento na eficiência dos sistemas de introdução de solução de amostras no ICP, diversos nebulizadores e câmaras de nebulização foram desenvolvidos e vários estudos realizados (BECKER, 2005; TODOLÍ; MERMET, 2006). A utilização de um nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol permite diminuir a carga de solvente que chega ao ICP e também aumentar a eficiência do transporte da solução da amostra até o mesmo, melhorando a sensibilidade. O APEX-Q, fabricado e comercializado pela Elemental Scientific, é um exemplo desse tipo de sistema. O sistema é constituído por um nebulizador pneumático do tipo concêntrico, pelo qual a solução da amostra é nebulizada, pela passagem de argônio, gerando um aerossol. O subsequente aquecimento do aerossol, a uma temperatura variando de 120 a 140°C, em uma câmara de nebulização do tipo ciclônica, pré-seleciona as gotículas, às quais passam em seguida por um condensador em formato de espiral à temperatura ambiente. Posteriormente, o aerossol é transferido para um segundo condensador, resfriado a uma temperatura de 2 a -5°C, através do efeito Peltier. Na Figura 6 é apresentado um esquema do sistema APEX-Q. Os processos de aquecimento e subsequente resfriamento aumentam em cerca de três vezes a eficiência do transporte da solução da amostra até o ICP. Um canal presente no condensador permite a adição de nitrogênio, visando melhorar a qualidade do aerossol gerado. Desempenho parecido ao sistema APEX-Q é obtido mediante nebulização ultrassônica, contudo o consumo de solução da amostra é alto quando a nebulização ultrassônica é utilizada (BENTLIN; POZEBON, 2010). Um esquema de nebulizador ultrassônico é mostrado por Nölte (2003).

São citados na literatura benefícios que o sistema APEX-Q proporciona tais como a sua utilização junto ao ICP-MS, onde permitiu a determinação de concentrações muito baixas de Pt em amostras biológicas, alimentícias e ambientais, melhorando a sensibilidade, estabilização do sinal e redução da formação de óxidos (FRAGNIÈRE et al, 2005). Em outro trabalho, realizado por Krachler e colaboradores (2004), o uso do APEX possibilitou a determinação de isótopos de Pb ao nível de ultra-traços (pg g^{-1}) em amostras de gelo ártico canadense, permitindo um aumento dos sinais dos isótopos de Pb em uma ordem de magnitude.

O uso do mesmo sistema na determinação de Tc em águas costeiras do Japão possibilitou um aumento da eficiência do transporte da amostra, melhorando a qualidade do aerossol formado, diminuindo o limite de detecção do método e levando a uma quantificação do analito com maior precisão (NAKANISHI et al, 2011). Benefícios similares foram também encontrados em outros trabalhos, como na determinação de Pb, Bi e Cd mediante a extração no ponto nuvem (DEPOI et al, 2012) e na determinação de Co, Al, Se, Ni, Cr e Mn em soro sanguíneo diluído (D'LLIO et al, 2006).

Figura 6 – Representação esquemática do nebulizador pneumático/dessolvatação do aerossol APEX-Q, comercializado pela Elemental Scientific.



2.2 ADIÇÃO DE NITROGÊNIO AO ICP

Usualmente, o Ar é o gás rotineiramente empregado para geração do ICP, por ser razoavelmente disponível na maioria dos países, com elevado grau de pureza e por apresentar

elevada energia de ionização (15,76 eV), suficiente para assegurar a ionização da maioria dos elementos. Contudo, no sentido de proporcionar redução de interferências, aumentar a razão sinal/ruído e melhorar a sensibilidade para diversos elementos, estudos foram realizados com o intuito de substituir parcialmente o Ar por gases auxiliares na geração do plasma, tais como O₂, N₂, ar, He, Xe e CH₄ (WANG, J.; EVANS, E.H.; CARUSO, J.A., 1992; LOUIE; SOO, 1992; WAGATSUMA; HIROKAWA, 1994).

Outros gases, além do Ar, podem ser adicionados tanto ao gás do plasma, nebulizador ou auxiliar, sendo mais comumente adicionado ao gás do plasma ou gás nebulizador (FISHER; HILL, 2007). Contudo, é necessário avaliar cada um dos parâmetros para a obtenção de um bom desempenho analítico, como, por exemplo, ajuste da altura de observação (quando empregada a vista de observação radial, no caso do ICP OES), potência aplicada ao plasma e vazão do gás nebulizador, comparando-se os resultados obtidos quando somente Ar é utilizado. Com isto, os efeitos e benefícios da mistura de gases podem ser quantificados em termos de limites de detecção e quantificação, precisão, razão sinal/ruído, além da temperatura do plasma, densidade eletrônica e condutividade térmica (FISHER; HILL, 2007).

Geralmente, uma das misturas binárias de gases comumente empregadas é Ar-N₂. Em comparação com o Ar, por possuir uma condutividade térmica superior (N₂ = 0,0237 J K⁻¹ m⁻¹ s⁻¹; Ar = 0,0162 J K⁻¹ m⁻¹ s⁻¹), a adição de N₂ pode promover a transferência de calor das regiões externas do plasma para o centro do mesmo, alterando consideravelmente sua forma física e propriedades (como a temperatura de excitação e densidade eletrônica). Diversos autores relataram que ocorreu diminuição do tamanho do plasma após adição de N₂ (MONTASER; MORTAZAVI, 1980; CHOOT; HORLICK, 1986a; WANG; J.; EVANS, E.H.; CARUSO, J.A., 1992; SESI et al, 1994). Essa redução do tamanho do plasma pode ser explicada em termos da dissociação do N₂, uma vez que a superfície do plasma torna-se mais fria e menos condutora com a dissociação do N₂ (MONTASER; MORTAZAVI, 1980; SESI et al, 1994). Além da diminuição do tamanho do plasma, com a adição de 10% de N₂ ao gás do plasma, Choot e Horlick (1986b) observaram um aumento de 30% na densidade eletrônica. Em um estudo realizado por Sesi et al. (1994), foi avaliada a influência do N₂ adicionado ao gás nebulizador, onde observaram uma redução da densidade eletrônica no canal central e nas zonas superiores do plasma (acima da bobina de indução). Contudo, ao avaliarem a influência do N₂ adicionado ao gás auxiliar, os autores verificaram aumento da densidade de elétrons na região toroidal da descarga. Essa diferença de comportamento estaria associada ao fato de que o N₂ adicionado ao gás auxiliar entra em contato direto com a região de alta energia do ICP,

onde maior parte da energia incidente é acoplada às regiões toroidais do plasma (próximas à bobina de indução). Por mais que o N₂ passe pelo processo de dissociação e absorva energia nessa região, esta é rapidamente restabelecida pelo acoplamento direto com a bobina de indução.

Diversos trabalhos reportam a diminuição de interferências na espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) mediante a adição do N₂ ao plasma de Ar. Estudos realizados por Beauchemin e colaboradores revelaram que a adição de N₂ ao gás do plasma pode reduzir significativamente a supressão do sinal do analito por Na e K (BEAUCHEMIN; CRAIG, 1990; XIAO; BEAUCHEMIN, 2001; HOLLIDAY; BEAUCHEMIN, 2003). Com a otimização dos parâmetros de funcionamento do plasma, Laborda et al (1994) e Velde-Koerts e Boer (1994) observaram diminuição de interferências por íons poliatômicos mediante a adição de N₂ ao gás nebulizador. Wang, Evans e Caruso (1992) avaliaram a adição de N₂ ao gás de nebulização, gás do plasma e gás auxiliar, com o objetivo de reduzir as interferências por íons poliatômicos sobre a determinação de V, As e Se por ICP-MS. A adição de 1% de N₂ ao gás do plasma (para uma vazão de 0,95 L min⁻¹ de gás nebulizador) proporcionou a eliminação de ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺ e reduziu drasticamente a quantidade dos íons ³⁵Cl¹⁶O⁺ e ³⁷Cl¹⁶O⁺, sem uma perda representativa de sensibilidade dos analitos. A mesma redução de interferentes foi observada com a adição de 3% de N₂ ao gás nebulizador, este à vazão de 0,7 L min⁻¹, porém diminuindo a intensidade dos sinais dos analitos, mas acarretando uma ligeira melhoria dos limites de detecção. No mesmo trabalho, os autores não puderam identificar a melhor vazão do gás nebulizador com respeito à adição de N₂ ao gás auxiliar, em que houvesse diminuição dos interferentes sem prejudicar a intensidade do sinal do analito. Louie e Soo (1992) também avaliaram a adição de N₂ ao gás do plasma para ICP-MS, onde 3% de N₂ foi suficiente para aumentar as intensidades dos sinais de vários elementos, diminuindo interferências por óxidos e íons com dupla carga. Contudo, os autores observaram que o uso de um plasma Ar-N₂ foi afetado pela formação de espécies poliatômicas de nitrogênio, levando a um aumento da razão sinal/ruído para isótopos que sofrem interferência por íons poliatômicos de nitrogênio.

O mecanismo capaz de explicar a melhoria dos parâmetros mediante a adição de N₂ ao plasma de Ar ainda não é bem compreendido. Essa melhoria pode estar associada, como dito anteriormente, à condutividade térmica do nitrogênio, que é mais elevada que a do Ar, podendo transportar calor mais efetivamente das regiões toroidais para o centro do plasma, ajudando nos processos de atomização e/ou ionização do analito no plasma. Por outro lado, um ponto discutido na literatura está associado à formação de espécies de nitrogênio no

plasma, que podem auxiliar esses mesmos processos. Houk, Montaser e Fassel (1983) observaram, com a adição de 5% de N₂ ao gás do plasma, a predominância da espécie NO⁺ no plasma, espécie essa, segundo os autores, comumente conhecida na transferência de carga para átomos do metal (M) a uma taxa relativamente alta, conforme a equação (1).



Ainda no mesmo estudo, os autores observaram a abundância do íon Ar⁺ no canal central do plasma, mesmo para um plasma de N₂ (100% de N₂), indicando que pode ocorrer a transferência de carga do N₂⁺ para o Ar remanescente, indicado pela equação (2). Esse resultado indica que a introdução de N₂ ao plasma pode facilitar ainda mais a ionização do Ar.



Resumidamente, a adição de N₂ ao plasma de Ar modifica as propriedades do plasma através das reações (1) e (2), auxiliando os processos de atomização e/ou ionização que ocorrem no mesmo. Em um estudo realizado posteriormente por Holliday e Beauchemin (2003), esses resultados foram reforçados, onde a alteração de um ICP de Ar puro para outro formado a partir de uma mistura Ar-N₂ teve um efeito drástico sobre a distribuição de íons do analito, demonstrando que o mecanismo de ionização foi alterado e sugerindo que o mecanismo de transferência de carga entre as espécies NO⁺, N₂⁺ ou Ar⁺ deve predominar quando há mistura dos gases.

Poucos são os estudos que reportam o uso do N₂ combinado com uso de nebulização pneumática/dessolvatação do aerossol (KRACHLER et al, 2004; FRAGNIÈRE et al, 2005), porém já foi demonstrada melhora na intensidade do sinal do analito, estabilidade do sinal do mesmo e diminuição da formação de óxidos interferentes. Contudo, estes estudos foram aplicados à técnica de ICP-MS e até agora não foram encontrados trabalhos envolvendo a adição de N₂ ao plasma nas determinações por ICP OES, combinada ao uso nebulização pneumática/dessolvatação do aerossol.

2.3 AVALIAÇÃO DA ROBUSTEZ DO PLASMA

Um dos parâmetros importantes para a avaliação do desempenho analítico do ICP é a robustez do mesmo, uma vez que gera informações que permitem estimar as condições de transferência de energia na atomização e ionização do analito e interferências. Proposta por MERMET (1991), a razão das linhas de emissão iônica e atômica do magnésio ($Mg(II)/Mg(I)$), em 280,270 nm e 285,213nm, respectivamente, é utilizada para avaliação da robustez do plasma. Além de permitir a avaliação do equilíbrio termodinâmico local (LTE), a razão $Mg(II)/Mg(I)$ reflete ineficiências nos processos de atomização, ionização e excitação. Razões $Mg(II)/Mg(I)$ acima de 8 indicam que o plasma é robusto, ou seja, possui boas condições para atomização-excitação, correspondentes ao LTE (MERMET, 1991). Com isso, quando o ICP opera em condições robustas a probabilidade do sistema suportar efeitos de matriz, sem comprometimento analítico, é maior.

Uma das vantagens da escolha do Mg para a avaliação da robustez do plasma é a proximidade das energias de excitação das linhas atômica e iônica em 4,65 e 4,42 eV, respectivamente, para Mg(I) 285,213 nm e Mg(II) 280,270 nm. Outra vantagem é a grande susceptibilidade da linha iônica Mg(II) 280,270 nm a alterações na transferência de energia entre o plasma e as espécies nele introduzidas, uma vez que a soma da energia de ionização e a energia de excitação do Mg(II) 280,270 é de 12,1 eV (MERMET, 1991), que é relativamente alta. A utilização de potência alta, baixa vazão do gás de nebulização e tubo injetor com diâmetro superior a 2 mm aumentam a razão $Mg(II)/Mg(I)$, decorrente do aumento da energia do plasma e tempo de residência das espécies no mesmo, favorecendo a excitação e emissão do Mg(II).

Com o objetivo de avaliar as condições operacionais do ICP OES, com configurações axial e radial, Silva, Baccan e Nóbrega (2003) analisaram os efeitos de matriz frente à razão $Mg(II)/Mg(I)$. Mediante condições robustas (baixa vazão do gás de nebulização - $0,5 \text{ L min}^{-1}$, potência de RF de 1,3 kW e diâmetro do tubo injetor superior a 2mm), os pesquisadores observaram uma atenuação da influência de elementos facilmente ionizáveis (EIEs); na presença de Ca, K ou Na em concentração 0,1% (m/v), a razão $Mg(II)/Mg(I)$ foi superior a 15 para ambas configurações de vista de observação do plasma.

Este tipo de diagnóstico simples e rápido é muito utilizado para a avaliação das condições do plasma e possíveis interferências de matriz, sendo indispensável em determinações elementares utilizando a técnica ICP OES.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para a realização do trabalho, foram utilizados reagentes de grau analítico e água deionizada ultrapura (purificada em sistema Milli-Q[®] da Millipore), com resistividade de 18,2 MΩ cm. O ácido clorídrico (HCl) 37% (m/m) e o ácido nítrico (HNO₃) 65% (m/m) da marca Merck foram utilizados.

As soluções de calibração foram preparadas a partir da solução estoque multielementar MERCK VI (Merck, Alemanha). As soluções de calibração foram preparadas em HNO₃ 5% (v/v). Para simulações da matriz foram utilizados NaCl (99%, Vetec, Brasil), KCl (99%, Across, Brasil) e CaCO₃ (99%, Merck, Alemanha). Uma matriz sintética contendo 1000 mg L⁻¹ de Ca, K e Na foi preparada em água. Para avaliar a robustez do plasma foi preparada uma solução contendo 50 µg L⁻¹ de Mg, preparada a partir de adequada diluição de solução estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Mg (Merck), em HNO₃ 5%.

3.2 LIMPEZA DO MATERIAL

Os frascos utilizados no armazenamento das soluções foram previamente descontaminados com uma solução de HNO₃ 10% (v/v), por contato com a solução por 48 horas. Em seguida, foram lavados com água deionizada ultrapura. Os copos béquer e os balões volumétricos utilizados foram descontaminados da mesma forma, mas com HNO₃ 50% (v/v).

3.3 INSTRUMENTAÇÃO

Para realização das medidas foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) modelo Optima 2000 DV da Perkin Elmer. Argônio com pureza 99,998% adquirido da White-Martins/Praxiar foi o gás utilizado para geração do plasma, também como gás auxiliar e de nebulização. Por outro lado, nitrogênio com a mesma pureza e do mesmo fornecedor do argônio foi utilizado como gás de purga do sistema óptico e também como gás adicional. Os parâmetros instrumentais, condições e acessórios utilizados estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros operacionais e acessórios utilizados nas determinações por ICP OES.

Parâmetros	Especificações
Potência de Radiofrequência	1000 – 1500 W
Vazão do Argônio (L min ⁻¹)	Plasma: 15; auxiliar: 0,2; nebulização: 0,6 – 1,2.
Gás de purga (mL min ⁻¹)	2,5
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	1,5
Vista de observação do plasma	Axial
Nebulizador; Câmara de nebulização	GemCone/APEX-Q; Ciclônica (Jacketed Tracey**)
Processamento do sinal	Área do pico (7 pontos)
Tubo injetor	Alumina (2 mm de diâmetro interno)
Linhas espectrais monitoradas (nm)*	Zn(II) 206,200; Fe(II) 238,204; Cd(II) 214,440; Cr(II) 267,716; Mn(II) 257,610; Ni(II) 221,648; Co(II) 228,616; Cu(I) 327,393; V(II) 292,402; Pb(II) 220,353; Mo(II) 202,031; Pt(II) 214,423; Pd(I) 340,458; W(II) 239,708; Zr(II) 343,823

* I e II referem-se às linhas atômica e iônica, respectivamente.

** Esta câmara de nebulização possibilita adicionar um gás secundário.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO NEBULIZADOR

Investigações iniciais foram realizadas com o objetivo de avaliar a influência da temperatura de aquecimento na câmara de nebulização e temperatura de resfriamento no condensador do sistema de nebulização/dessolvatação do aerossol empregado. Foram obtidas curvas de calibração em diferentes temperaturas e os respectivos coeficientes angulares comparados para U, Pb, Cd, Bi e As (como elementos teste). Na Tabela 2 são comparados os resultados obtidos. Em geral, quando a temperatura de aquecimento é 140 °C e a de resfriamento 2 °C, os coeficientes angulares são maiores, indicando maior sensibilidade conforme recomendado pelo fabricante.

Tabela 2 – Equação de regressão linear das curvas de calibração obtidas para diferentes temperaturas do nebulizador APEX-Q.

Temp. de Aquecimento/Resfriamento (°C)	100/-3	100/2	140/-3	140/2
Elemento	Curva de calibração (25 – 200 µg L ⁻¹)*			
U	Y = 303,8X + 1568	Y = 296,2X + 1500,5	Y = 431,8X + 345,4	Y = 444,4X - 199,0
Pb	Y = 20,21X + 66,4	Y = 19,96X + 56,9	Y = 30,84X - 91,3	Y = 32,38X - 74,4
Cd	Y = 704,3X + 3002	Y = 720,4X + 2123,2	Y = 1091X + 6849,8	Y = 1135X + 5313,9
Bi	Y = 24,78X + 78,2	Y = 25,16X + 38,5	Y = 38,17X + 327,1	Y = 39,31X + 262,3
As	Y = 2,21X + 9,3	Y = 2,282X + 14,4	Y = 4,532X + 81,8	Y = 4,809X + 86,6

*Os coeficientes de correlação linear foram tipicamente 0,999.

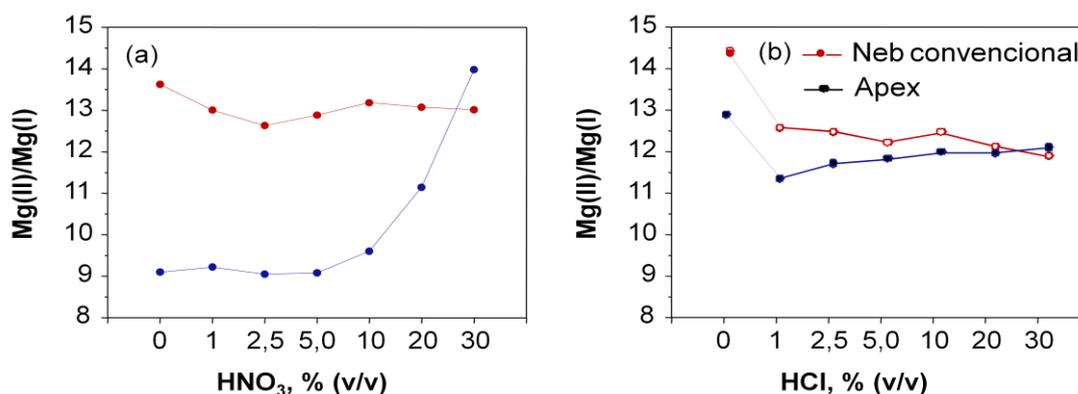
4.2 ROBUSTEZ DO PLASMA

Conforme discutido anteriormente, o estudo da eficiência da transferência energética entre o plasma e as partículas no ICP pode ser expressa pela razão das linhas de emissão iônica e atômica do Mg, Mg(II) 280,270 nm/Mg(I) 285,213 nm, chamado de critério de robustez do plasma. Um plasma robusto possui maior capacidade de manter mínima a variação do sinal analítico quando alterada a matriz. Conforme discutido anteriormente, o

plasma é considerado robusto se a razão $Mg(II)/Mg(I)$ (das duas linhas espectrais de Mg acima citadas) for ≥ 8 .

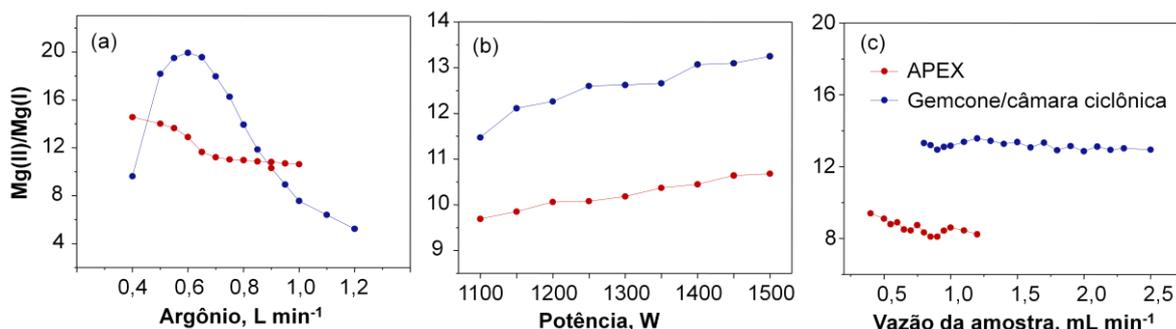
A influência da concentração ácida do meio é também um parâmetro importante a ser avaliado, uma vez que a utilização de ácidos minerais está rotineiramente associada às análises por técnicas de ICP. Um aumento na concentração ácida do meio pode acarretar mudanças nas propriedades da solução, como sua viscosidade, tensão superficial e densidade, influenciando no diâmetro das gotículas do aerossol formado, afetando conseqüentemente os processos de atomização e/ou ionização que ocorrem no interior do plasma (TODOLÍ; MERMET, 1999). Nesse sentido, o efeito da concentração do meio ácido sobre a robustez foi avaliado empregando-se um nebulizador convencional e o sistema APEX-Q. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 7. Com o uso da nebulização convencional, a robustez é pouco alterada quando o meio contém ácido nítrico. Contudo, com o emprego do sistema APEX-Q, um aumento expressivo da robustez é observado, o que pode estar relacionado ao processo de nebulização e mudanças no diâmetro das gotas geradas e dessolvatadas neste nebulizador. Com respeito ao HCl, o mesmo perfil é observado para ambos nebulizadores. A diferença de comportamento da robustez segundo o tipo de ácido empregado no sistema APEX pode ser explicada pela geração de um aerossol mais homogêneo e com partículas menores, devido a menor tensão superficial da solução contendo ácido nítrico, proporcionando um transporte de massa mais eficiente para o plasma, com conseqüente aumento na população de espécies ionizadas e excitadas. Contudo, é esperado que a presença de nitrogênio oriundo do ácido nítrico no plasma mude as características do mesmo, tornando-se mais pronunciadas quando há a dessolvatação do aerossol, o qual acarreta maior transporte de ácido nítrico para o ICP.

Figura 7 – Efeito da concentração do ácido nítrico em (a) e ácido clorídrico em (b) sobre a robustez do plasma em função dos nebulizadores; APEX: nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol.



Os parâmetros potência do plasma, vazão do gás de nebulização e vazão da amostra também foram avaliados e são mostrados na Figura 8. Maiores valores da razão Mg(II)/Mg(I) foram obtidos no intervalo de 0,55 a 0,65 L min⁻¹ para a vazão do gás nebulizador, quando empregado o nebulizador GemCone; quando utilizadas vazões superiores a 0,7 L min⁻¹, a robustez do plasma foi degradada, tendo-se em vista a diminuição da razão Mg(II)/Mg(I). Por outro lado, utilizando-se o sistema APEX-Q, maiores valores da razão Mg(II)/Mg(I) foram obtidos para uma menor vazão do gás nebulizador. Contudo, a razão Mg(II)/Mg(I) manteve-se praticamente constante em vazões acima de 0,7 L min⁻¹. Para a potência RF, foi observada melhoria da robustez com o aumento da potência aplicada. Já para a vazão da amostra (ou taxa de aspiração) introduzida no plasma mediante nebulização convencional (o nebulizador GemCone foi utilizado) não se observou variação da robustez à medida que foi variada a vazão da amostra. O mesmo não foi observado para o nebulizador APEX, onde uma menor vazão da amostra correspondeu a um aumento da razão Mg(II)/Mg(I). Os resultados foram consistentes com os encontrados na literatura, onde um aumento da potência e baixa vazão de nebulização aumentam a densidade eletrônica e o tempo de residência do analito no plasma, favorecendo a excitação e emissão do Mg(II) (MERMET,1991; SILVA, J.C.J.; BACCAN, N.; NÓBREGA, J.A., 2003; GROTTI, M.; LAGOMARSINO, C.; MERMET, J.M., 2006). Vale ressaltar que a diferença de comportamento da robustez, segundo o sistema de nebulização da amostra empregado está, provavelmente, relacionada com a carga de solvente que atinge o ICP. A presença de vapor de água no aerossol da amostra aumenta a densidade eletrônica e a temperatura do plasma, quando comparada a um aerossol seco (CAUGHLIN; BLADES, 1987; GROTTI, M.; LAGOMARSINO, C.; MERMET, J.M., 2006).

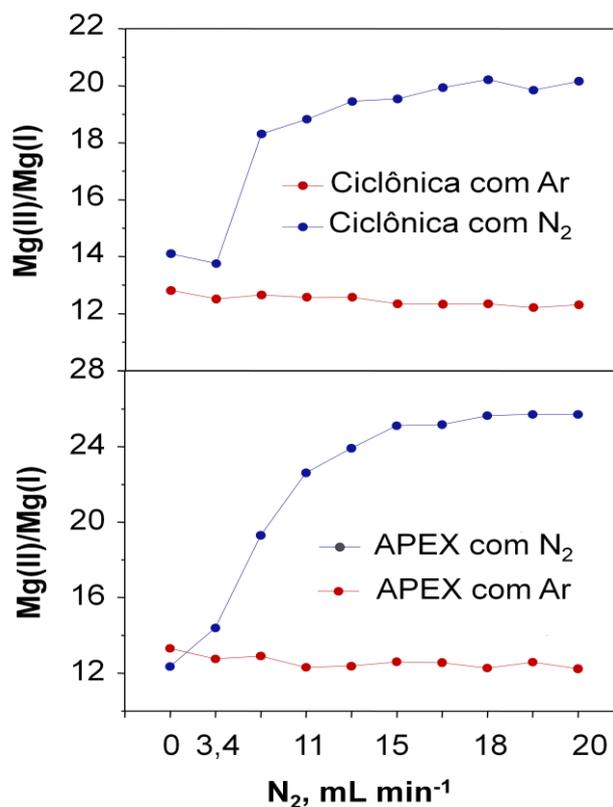
Figura 8 – Razão Mg(II) 280,270 nm/Mg(I) 285,213 nm em função da vazão do gás nebulizador (a), potência RF aplicada ao plasma (b) e da vazão da amostra (c).



Após avaliada a influência dos parâmetros potência do plasma, vazão do gás de nebulização e vazão da amostra para ambos sistemas de nebulização, estes foram fixados conforme segue, respectivamente: APEX-Q: 1500 W, 0,6 L min⁻¹ e 0,65 mL min⁻¹; GemCone: 1500W, 0,8 L min⁻¹ e 1,5 mL min⁻¹. Para a escolha desses valores, considerou-se a sensibilidade e a robustez do plasma, tendo-se assim uma condição de compromisso.

Em seguida foi avaliada a quantidade de N₂ a ser adicionada ao nebulizador e, conseqüentemente, ao plasma. Na Figura 9 são comparados os valores da razão Mg(II)/Mg(I) obtidos. Para ambos os nebulizadores empregados o comportamento mediante adição de N₂ é similar, com uma melhoria significativa na robustez do plasma. Contudo, é possível notar que a robustez é ainda melhor quando o nebulizador APEX-Q é empregado. Uma vez que a razão Mg(II)/Mg(I) foi similar mediante a adição do N₂ para ambos sistemas de introdução da solução da amostra no ICP, o efeito do N₂ realmente ocorre na atmosfera do plasma e não na nebulização. Conforme discutido anteriormente, o mecanismo para explicar a melhora dos parâmetros do ICP mediante a adição de N₂ ao plasma de Ar ainda não é bem elucidado. Essa melhoria pode estar associada à condutividade térmica do N₂, que é mais elevada que a do Ar, podendo transportar calor mais efetivamente das regiões toroidais do plasma (próximas à bobina de indução) para o centro do mesmo, ajudando nos processos de atomização e/ou ionização do analito no plasma. Por outro lado, a introdução de N₂ no plasma também leva à formação de espécies de nitrogênio, o que pode também facilitar esses mesmos processos, através do mecanismo de transferência de carga.

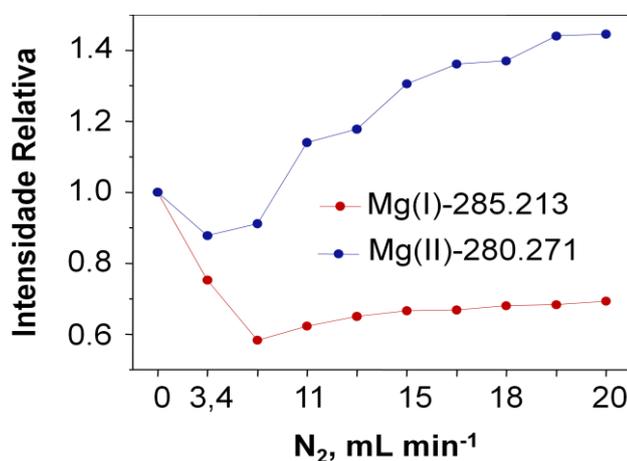
Figura 9 – Efeito da vazão de nitrogênio adicionado ao plasma de Ar sobre a razão Mg(II) 280,270 nm/Mg(I) 285,213 nm, para os nebulizadores GemCone acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica e APEX (nebulizador pneumático com sistema de dessolvatação do aerossol).



Ao analisar as intensidades relativas das linhas de emissão iônica e atômica do Mg, é possível observar que o aumento da razão Mg(II)/Mg(I) mediante adição de N₂ está relacionada com o aumento da emissão iônica do Mg(II) 280,271nm (Figura 10). É observado que com o aumento de N₂ (adicionado à saída do condensador do sistema APEX-Q) aumenta a intensidade de emissão iônica do Mg, enquanto que intensidade de emissão atômica permanece quase constante, indicando que o sinal desta linha é pouco afetado pela adição do N₂. Isso já era esperado, dado que a soma das energias de ionização e excitação do Mg(II) é de 12,1 eV, enquanto que a energia de excitação do Mg(I) é 4,65 eV, sendo assim, a linha iônica é mais sensível do que a linha atômica (MERMET, 2007). Resultados similares foram descritos por Mermet (1991), em que o uso de H₂ junto ao Ar conduziu a uma ligeira melhoria na razão Mg(II)/Mg(I), sendo as linhas atômicas quase insensíveis ao hidrogênio adicionado. Apesar do N₂ possuir uma condutividade térmica superior à do Ar, uma diminuição na intensidade relativa de emissão do Mg é observada logo no início da adição do N₂. Isso pode estar relacionado ao consumo de energia do plasma para a ionização da molécula de N₂. Ao

contrário do Ar, o N₂ pode armazenar energia não só nos modos eletrônicos e translacional, mas também nos modos vibracional e rotacional da molécula (SESI et al, 1994). Conseqüentemente, o N₂ absorve parte da energia do canal central do plasma, diminuindo a sua densidade eletrônica. Outro fator que pode estar relacionado é a dissociação do N₂, uma vez que a superfície do plasma torna-se mais fria e menos condutora com a dissociação do N₂. Após transcorrido um tempo para a estabilização do plasma, a condutividade térmica do N₂ volta a prevalecer, sendo atingido o equilíbrio termodinâmico.

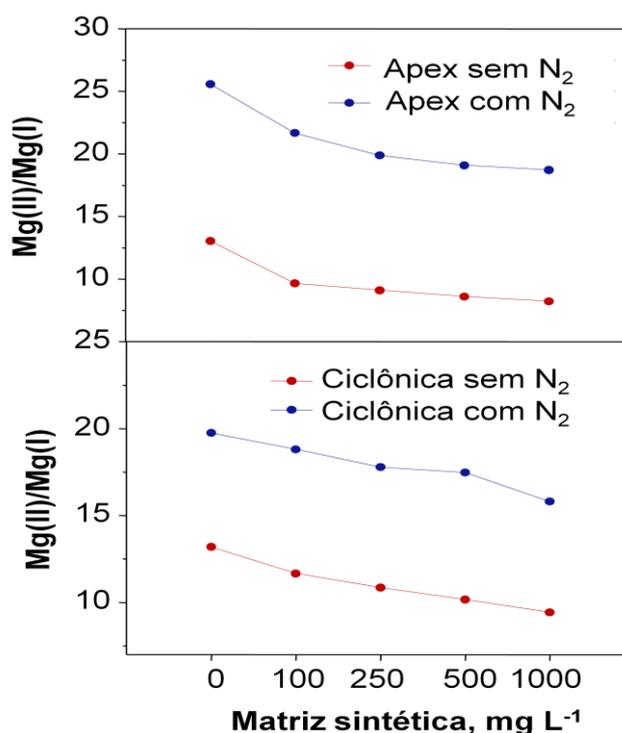
Figura 10 – Intensidade relativa dos sinais Mg(II) e Mg(I) em função da adição de nitrogênio ao nebulizador APEX-Q (nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol).



O uso do ICP OES com vista de observação axial tem sido crescente, decorrente, principalmente, dos baixos limites de detecção quando comparados com os obtidos com espectrômetros com vista de observação radial do plasma. Contudo, efeitos de matriz ou interferência de matriz, causados por EIEs (elementos facilmente ionizáveis) podem ser mais acentuados quando empregado plasma com vista de observação axial. A presença de EIEs pode provocar mudanças na transferência de energia (atomização e/ou ionização) e mudança nas propriedades físicas da amostra aspirada (UCHIDA; ITO, 1995; SILVA, J.C.J.; BACCAN, N.; NÓBREGA, J.A., 2003). Nesse sentido, foi avaliada a influência de matriz na razão Mg(II)/Mg(I), utilizando-se os dois sistemas de nebulização da amostra, com ou sem a adição de N₂ (Figura 11). Para ambos os sistemas de nebulização, um decréscimo da robustez é observado com o aumento da concentração da matriz (decrécimo de 73% da razão Mg(II)/Mg(I) para sistema APEX-Q e 80% para nebulização convencional). Contudo, esse

efeito sofreu uma atenuação de 10% para o sistema APEX-Q e 9% para a nebulização convencional, quando adicionado N_2 ao plasma de Ar. Possivelmente, o N_2 aumenta a densidade eletrônica do plasma, e o número de elétrons esteja relacionado com a atenuação dos efeitos de matriz, indicando que os elétrons desempenham um papel importante no equilíbrio termodinâmico do plasma, alterando a interação entre o plasma e partículas presentes.

Figura 11 – Efeito da concentração da matriz (Ca, K e Na) sobre a razão $Mg(II)/Mg(I)$; APEX: nebulizador pneumático com sistema de dessolvatação do aerossol e ciclônica: câmara de nebulização (nebulização convencional).

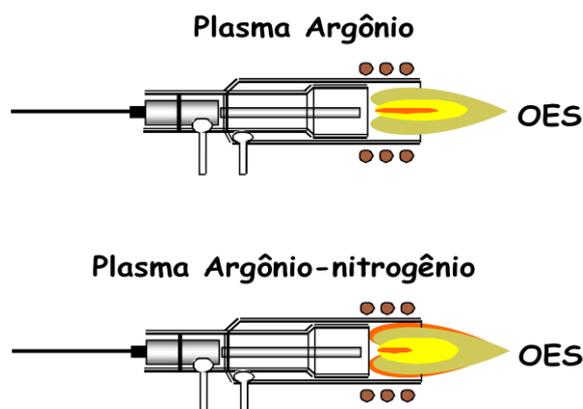


Os resultados obtidos são condizentes com a literatura, onde são citados experimentos mostrando que os efeitos negativos causados pela presença dos EIEs podem ser superados quando o N_2 é adicionado ao plasma de Ar (CHOOT; HORLIK, 1986a; BEAUCHEMIN; CRAIG, 1990; XIAO; BEAUCHEMIN, 2001; HOLLIDAY; BEAUCHEMIN, 2003). Beauchemin e Craig (1990) observaram que 5% de N_2 adicionado ao gás do plasma era suficiente para eliminar o efeito de matriz causado por uma solução de Na $0,01 mol L^{-1}$. O efeito de uma solução de Na a $0,1 mol L^{-1}$ foi ligeiramente reduzido, melhorando a razão

sinal/ruído. Posteriormente, Holliday e Beauchemin (2003) constataram que a adição de 5,9% de N_2 ao gás do plasma foi suficiente para reduzir os efeitos do Na e K ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) para a maioria dos elementos avaliados, apesar de sacrificar a sensibilidade.

Na Figura 12 é mostrado o efeito da introdução de 500 mg L^{-1} da matriz sintética no plasma de Ar puro e no plasma de Ar onde N_2 é adicionado. Observa-se que a presença do N_2 altera a forma do plasma e, conseqüentemente, a densidade eletrônica, a temperatura do elétron e a distribuição das espécies no plasma, ocorrendo um deslocamento do equilíbrio termodinâmico do plasma, alterando as regiões de distribuições energéticas do mesmo. Segundo a cor observada, a emissão iônica do Na não ocorre mais no canal central do plasma e sim na região externa do mesmo.

Figura 12 – Efeito da introdução de 500 mg L^{-1} de Na no ICP de argônio.

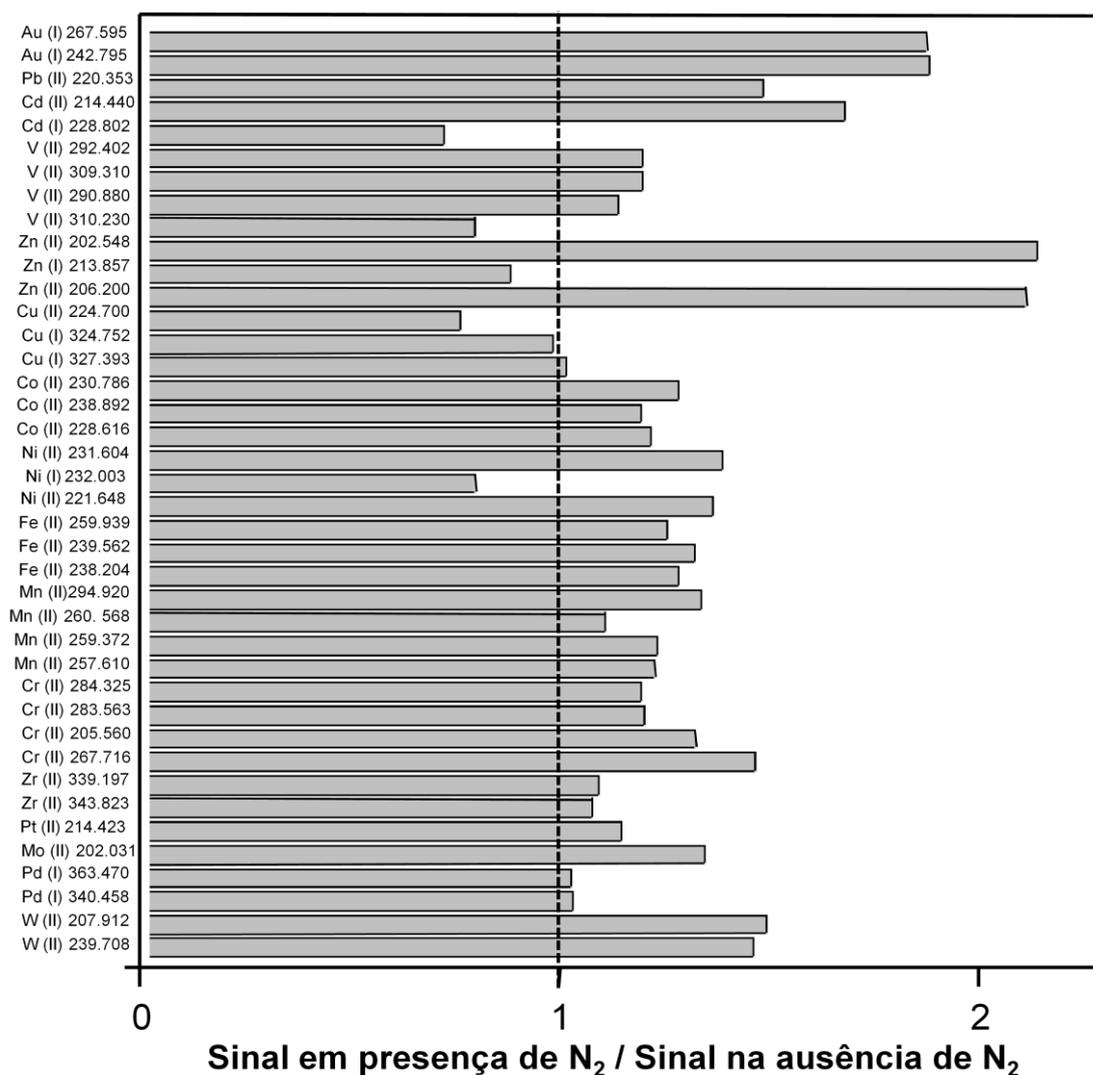


4.3 EFEITO DO NITROGÊNIO NA INTENSIDADE RELATIVA DE DIVERSOS ELEMENTOS

Um estudo preliminar foi realizado, testando-se as linhas de emissão dos elementos que seriam mais sensíveis à adição de N_2 . Foram realizadas medições dos sinais do branco e de uma solução contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos em um plasma de Ar puro e em um plasma Ar- N_2 . Os resultados obtidos são representados na Figura 13. Razões superiores a 1,0 indicam que a adição de N_2 teve um efeito significativo sobre a linha de emissão do elemento. Conforme já era esperado, para os elementos Zn, Cd e Ni, as linhas de emissão iônica foram mais sensíveis ao N_2 do que as linhas atômicas. A soma de suas energias de ionização e excitação são inferiores à energia de ionização do Ar (16 eV), sendo assim chamadas de

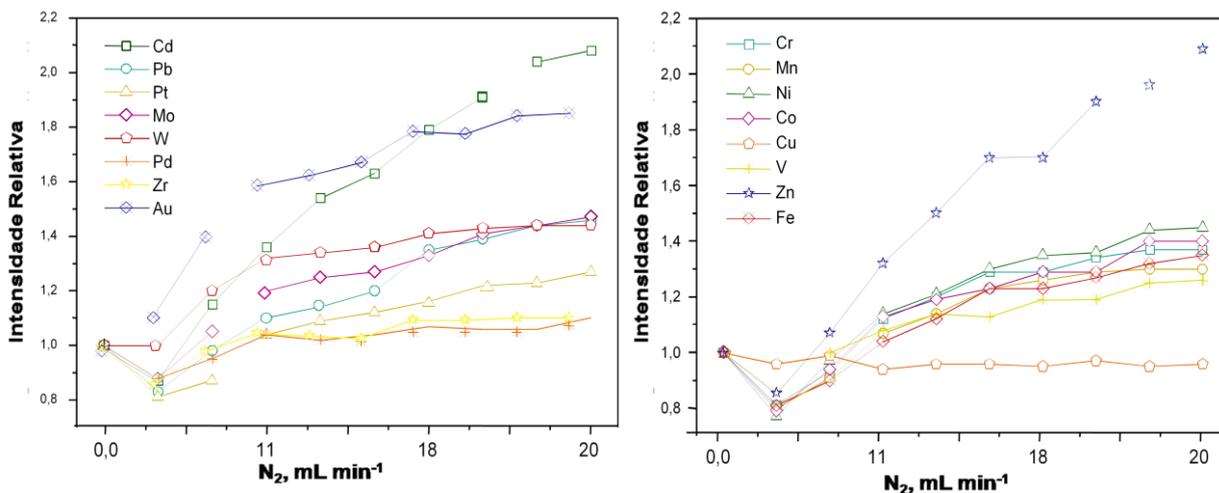
linhas “soft”. Segundo a literatura, o Cu deve apresentar sensibilidade semelhante tanto para as linhas de emissão iônica quanto atômica (MERMET, 2007). Contudo, o mesmo não foi observado no presente estudo, sendo as linhas de emissão atômica mais sensíveis ao N₂. Além disso, para alguns elementos, na biblioteca do instrumento não há linhas atômicas disponíveis. Como exemplo cita-se o vanádio. Sendo assim, para alguns elementos não foi possível monitorar tanto linhas atômicas quanto iônicas. Para tanto, um estudo mais detalhado faz-se necessário.

Figura 13 – Relação dos sinais das linhas de emissão em um plasma Ar-N₂ e em plasma Ar; uma solução contendo 50 µg L⁻¹ dos elementos foi utilizada; um nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol foi utilizado para introduzir a solução no ICP.



Após a seleção das linhas de emissão mais sensíveis à presença de N_2 , uma avaliação da intensidade relativa (sinal em presença de N_2 /sinal na ausência de N_2) dos elementos foi realizada mediante a adição de N_2 ao plasma de Ar. Conforme apresentado na Figura 14, as intensidades de emissão do Cd, Au e Zn tiveram uma melhora significativa, por um fator de, aproximadamente, 2. Para os demais elementos o aumento variou de 1,2 a 1,4, com exceção do Pd, Zr e Cu, para os quais a adição de N_2 manteve as intensidades de emissão praticamente constantes.

Figura 14 – Efeito da adição de N_2 na intensidade relativa (sinal em presença de N_2 /sinal na ausência de N_2) dos elementos; uma solução contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ dos elementos foi utilizada; um nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol foi utilizado para introduzir a solução no ICP.



4.4 EFEITO DA MATRIZ NA INTENSIDADE DE EMISSÃO

O efeito da composição do plasma combinado ao efeito de matriz é apresentado na Figura 15. Com a introdução do N_2 no plasma de Ar, os efeitos de matriz foram minimizados, indicando que um plasma Ar- N_2 é mais robusto (a transferência de energia plasma-partícula é mais eficiente) que um plasma de Ar puro. Na Figura 16 torna-se mais evidente a diminuição do efeito da matriz quando N_2 é adicionado ao plasma; a supressão do sinal na maioria dos elementos avaliados é menor. Conforme discutido anteriormente, uma das razões da supressão do sinal pode ser a diminuição do transporte da amostra para o plasma com o aumento da concentração da matriz. Além disso, a matriz pode alterar as condições de equilíbrio do plasma, interferindo no processo de atomização e/ou ionização.

Figura 15 – Efeito da adição de N₂ ao plasma de Ar em função da supressão do sinal do analito causada pela matriz (0,0 a 1000 mg L⁻¹ de Ca, K e Na, respectivamente); uma solução contendo 50 µg L⁻¹ dos elementos foi utilizada e um nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol foi utilizado para introduzir a solução no ICP.

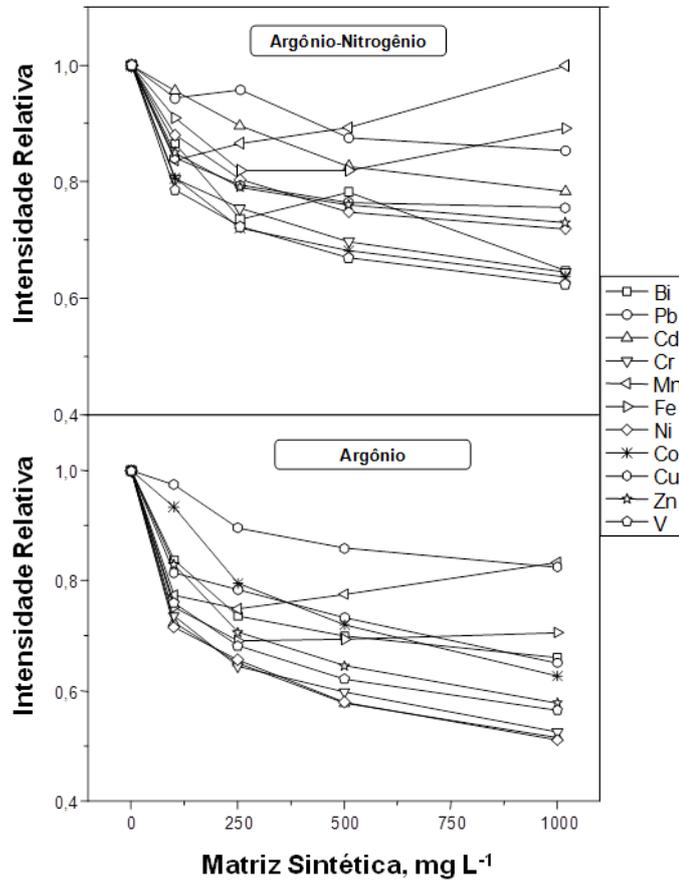
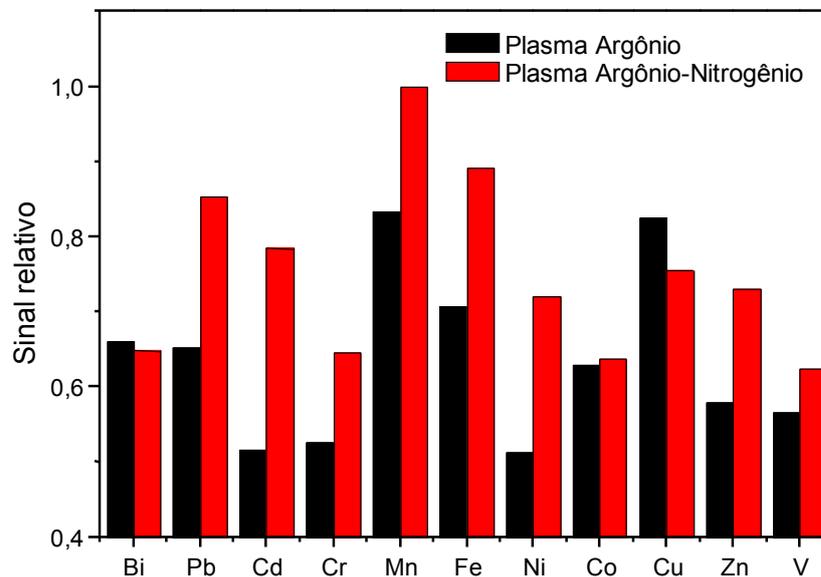


Figura 16 – Efeito da matriz (1000 mg L⁻¹ de Ca, K e Na, respectivamente) na supressão do sinal de alguns elementos.



4.5 LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO

O limite de detecção (LD) de um método refere-se ao teor mínimo a partir do qual é possível detectar a presença do analito, ou seja, a menor quantidade de uma espécie que pode ser detectada numa amostra. Em termos quantitativos, o LD pode ser determinado pela seguinte equação

$$LD = 3 \times \frac{s}{S}$$

onde s é o desvio padrão de 10 medidas consecutivas do branco e S é o coeficiente angular da curva de calibração. Já o limite de quantificação (LQ) de um método corresponde a menor quantidade de uma espécie que é possível quantificar (SKOOG et al, 2006). O LQ pode ser determinado pela seguinte equação,

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S}$$

Os LDs e LQs determinados no presente trabalho são apresentados na Tabela 3. Os LDs e LQs não pioraram por causa da adição de N_2 ao plasma, bem como a linearidade, exatidão e precisão. Comportamento parecido foi observado por Wang, Evans e Caruso (1992), utilizando ICP-MS; pela adição de 3% de N_2 ao gás nebulizador o sinal de fundo foi reduzido, de modo que os LDs foram ligeiramente melhorados, embora as intensidades dos analitos tenham sido reduzidas. Utilizando ICP-MS, Beauchemin e Craig (1990) observaram que a adição de 10% de N_2 ao gás do plasma resultaram em LDs semelhantes para o Se e LDs ligeiramente melhores para o Fe, comparando-se os resultados obtidos quando utilizado plasma de Ar puro. Contrariamente, Montaser e Mortazavi (1980) verificaram deterioração dos LDs de diversos elementos, em um fator de 2-5, com a adição de 10% N_2 ao gás do plasma, utilizando ICP OES. Contudo, os autores afirmaram que se fossem otimizadas a potência aplicada ao plasma, altura de observação do plasma (em relação a bobina de indução) e vazão do gás de nebulização, os LDs poderiam ser melhorados. Posteriormente, utilizando ICP MS, Xiao e Beauchemin (2001) observaram que a degradação substancial dos LDs para a maioria dos elementos seria um preço a pagar pela diminuição da supressão do sinal do analito causada pela matriz da amostra.

Tabela 3 – Parâmetros da curva de calibração, LD e LQ obtidos em um plasma de Ar, com e sem adição de N₂. I e II referem-se à linha atômica e iônica, respectivamente.

Elemento	Coeficiente angular	Coeficiente de correlação	LD µg L ⁻¹	LQ µg L ⁻¹	Coeficiente angular	Coeficiente de correlação	LD µg L ⁻¹	LQ µg L ⁻¹
Bi (I) 223,061	31,15	0,999668	0,91	3,03	23,84	0,999230	2,20	7,33
Pb (II) 220,353	35,22	0,999686	3,37	11,23	36,33	0,999672	3,74	12,46
Cd (II) 214,440	216,00	0,999024	0,98	3,26	462,0	0,999540	0,35	1,16
Cr (II) 267,716	603,90	0,999431	0,13	0,43	856,2	0,999048	0,19	0,63
Mn (II) 257,610	8605,00	0,999471	0,04	0,13	10470	0,998957	0,04	0,13
Ni (II) 221,648	262,50	0,992886	0,75	2,49	361,2	0,998591	0,85	2,83
Co (II) 228,616	520,90	0,999424	0,36	1,20	662,1	0,998261	0,93	3,10
Cu (I) 327,393	2829,00	0,999198	0,10	0,33	2938	0,999529	0,10	0,33
V (II) 292,402	746,70	0,999366	0,08	0,26	916,5	0,999110	0,10	0,33
Fe (II) 238,204	1273,00	0,999255	0,28	0,93	1631	0,999004	0,87	2,90
Zn (II) 206,200	101,90	0,999440	0,54	1,80	211,8	0,999336	0,48	1,60
Mo (II) 202,031	125,20	0,999906	2,20	7,33	166,6	0,999973	0,59	1,97
Pt (II) 214,423	54,06	0,999758	2,14	7,13	59,49	0,997502	1,30	4,33
W (II) 239,708	71,62	0,999815	1,38	4,59	102,5	0,999883	1,00	3,33
Pd (I) 340,458	436,40	0,999889	0,20	0,66	445,7	0,999970	0,28	0,93
Zr (II) 343,823	5793,00	0,999923	0,13	0,43	6438	0,999982	0,29	0,96

4.6 ANÁLISE DE MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO

Para avaliar a exatidão e precisão do método foi analisada uma amostra de água certificada (NIST/1640 - *trace elements in natural water*). Conforme mostrado na Tabela 4, os resultados encontrados foram concordantes com os certificados, com exceção do Zn e Cd. Possivelmente, houve contaminação da amostra por Zn, o que é fácil de ocorrer. Ainda, o resultado obtido superior ao esperado para Cd pode estar relacionado à interferência espectral pelo As. Os resultados indicam que a adição de N₂ pode ser utilizada, sem prejuízo da precisão e exatidão. A boa precisão das medidas também pode ser estimada através da figura mostrada no Apêndice.

Tabela 4 – Resultados da análise da amostra certificada NIST 1640 – *Trace elements in natural water*.

Elemento	Valor certificado µg L ⁻¹	Valor encontrado (n=3) µg L ⁻¹
Zn 206,200	53,3 ± 1,1	75,5 ± 2,3
Fe 238,204	34,3 ± 1,6	27,2 ± 0,8
Cd 214,440	22,82 ± 0,96	30,96 ± 0,76
Cr 267,716	38,6 ± 1,6	41,2 ± 1,0
Mn 257,610	121,7 ± 1,1	123,5 ± 1,2
Ni 221,648	27,4 ± 0,8	27,05 ± 0,82
Cu 327,393	85,3 ± 1,2	90,4 ± 1,3
V 292,402	13,00 ± 0,37	13,25 ± 0,52

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que o plasma de Ar é mais robusto quando a ele é adicionado N_2 . Adicionando-se cerca de 20 mL min^{-1} de N_2 ao canal central do plasma, junto ao gás nebulizador, não foi observada expressiva degradação dos limites de detecção, da linearidade, exatidão e precisão. Ao comparar os dois sistemas de introdução da amostra no ICP (nebulização pneumática convencional e nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol), observou-se que o efeito da adição do N_2 ocorre na atmosfera do plasma e não na nebulização, uma vez que a adição de argônio ao gás nebulizador não causou mudança no sinal de emissão de Mg(II) 280,271 nm e Mg(I) 285,213 nm e na razão dos mesmos. Ainda, a adição de N_2 ao plasma de Ar pode afetar a densidade eletrônica, a temperatura do elétron e a distribuição das espécies no plasma, ocorrendo um deslocamento do equilíbrio termodinâmico do plasma, alterando as regiões de distribuições energéticas do mesmo, onde a ionização do analito pode não ocorrer mais no canal central do plasma e sim na sua região externa.

Estudos ainda necessitam ser realizados para elucidar o mecanismo de ação do N_2 , mas é possível que este gás aumente a densidade eletrônica do plasma, estando o número de elétrons relacionado com a atuação dos efeitos de matriz, desempenhando um papel importante no equilíbrio termodinâmico do plasma, alterando a interação plasma-partícula. Parâmetros como a densidade eletrônica, a temperatura rotacional, a temperatura de excitação e a temperatura do elétron podem ser utilizados para diagnosticar e elucidar mecanismos de ação do nitrogênio, não se descartando mecanismos de transferência de carga entre as espécies N_2^+ e/ou NO^+ e o analito.

Como perspectivas futuras, um estudo detalhado na escolha das linhas espectrais deve ser realizado para evitar regiões onde há emissão por bandas moleculares de N_2 e NO . Possíveis correlações entre a energia da linha espectral e a supressão do sinal do analito devem ser pesquisadas. A análise de outros materiais de referência e amostras reais também é relevante.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEAUCHEMIN, D.; CRAIG, J.M. Investigations on mixed-gas plasmas produced by adding nitrogen to the plasma gas in ICP-MS. **Spectrochimica Acta Part B**, v.46, p.603-614, 1991.

BECKER, J.S. Trace and ultratrace analysis in liquids by atomic spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v.24, p.243-254, 2005.

BENTLIN, F.R.S.; POZEBON, D. Direct Determination of Lanthanides in Environmental Samples using Ultrasonic Nebulization and ICP OES. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.21,n.4, p.627-634, 2010.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. 2 ed. Perkin-Elmer Corporation, 1997. Cap 1 e 2, p. 12-35.

CAUGHLIN, B.L.; BLADES, M.W. Effect of wet and dry nebulizer gas on the spatial distribution of electron density. **Spectrochimica Acta**, v.42, p.353-360, 1987.

CHOOT, E.H.; HORLICK, G. Evaluation of the analytical performance of mixed gas inductively coupled plasmas. **Spectrochimica Acta**, v.41, p.925-934, 1986a.

CHOOT, E.H.; HORLICK, G. Vertical spatial emission profiles in Ar-N₂ mixed gas inductively coupled plasmas. **Spectrochimica Acta**, v.41, p.889-906, 1986b.

DEPOI, F.S. et al. Preconcentration and determination of As, Cd, Pb and Bi using different sample introduction systems, cloud point extraction and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Analytical Methods**, v.4, p.89-95, 2012.

D'LLIO, S. et al. Simultaneous quantification of 17 trace elements in blood by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS) equipped with a high-efficiency sample introduction system. **Analytica Chimica Acta**, v.579, p.202-208, 2006.

ELEMENTAL SCIENTIFIC. Disponível em: < <http://www.icpms.com/>>. Acesso em: 21 outubro 2012.

FISHER, A.; HILL, S.J. Alternative and Mixed Gas Plasmas. In: HILL, S.J. **Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications**. 2E. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2007. Cap. 7, p. 226-250.

FRAGNIÈRE C. et al. A direct ultratrace determination of platinum in environmental, food and biological samples by ICP-SFMS using a desolvation system. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.20, p.626-630, 2005.

GINÉ, M.F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente: ICP-AES**. Piracicaba: CENA, 1998. Cap.2, p. 17-30.

GROTTI, M.; LAGOMARSINO, C.; MERMET, J.M. Effect of operating conditions on excitation temperature and electron number density in axially-viewed ICP-OES with introduction of vapours or aerosols. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.21, p. 963-969, 2006.

HOLLIDAY, A.E.; BEAUCHEMIN, D. Spatial profiling of ion distributions in a nitrogen–argon plasma in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.18, p.289-295, 2003.

HOU, X.; JONES, B.T. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. In: Meyers, R.A. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000, p. 9468-9485.

HOUK, R.S.; MONTASER, A.; FASSEL, V.A. Mass spectra and ionization temperatures in an argon-nitrogen inductively coupled plasma. **Applied spectroscopy**, v. 37, p.425-428, 1983.

JARVIS, K.E.; GRAY, A.L. **Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry**. Blackie & Son Ltd., New York, 1992, 380p.

KRACHLER, M. et al. Direct Determination of Lead Isotopes (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) in Arctic Ice Samples at Picogram per Gram Levels Using Inductively Coupled Plasma-Sector Field MS Coupled with a High-Efficiency Sample Introduction System. **Analytical Chemistry**, v.76, p.5510-5517, 2004.

LABORDA, F. et al. Reduction of Polyatomic interferences in inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry by Selection of Instrumental Parameters and Using an Argon-Nitrogen Plasma: Effect on Multi-element Analyses. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, p. 727-736, 1994.

LOUIE, H.; SOO, S. YOKE-PENG. Use of Nitrogen and Hydrogen in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.7, n.7, p.557-564, 1992.

MERMET, J.M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics. **Analytica Chimica Acta**, v.250, p.84-94, 1991.

MERMET, J.M. Fundamental Principles of Inductively Coupled Plasmas. In: HILL, S.J. **Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications**. 2E. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2007. Cap. 2, p. 27-60.

MONTASER, A.; MORTAZAVI, J. Optical emission spectrometry with an inductively coupled plasma operated in argon-nitrogen atmosphere. **Analytical Chemistry**, v.52, p.255-259, 1980.

NAKANISHI, T. et al. Vertical distributions of ^{99}Tc and the $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ activity ratio in the coastal water off Aomori, Japan. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.102, p.774-779, 2011.

OHATA, M. et al. Improvement of analytical sensitivity by Ar–N₂ inductively coupled plasma in axially viewing optical emission spectrometry. **Analytical Sciences**, v.25, p.161-163, 2009.

PETRY, C.F. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES**. 2005. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SESI, N.N. et al. Fundamental studies of mixed-gas inductively coupled plasmas. **Spectrochimica Acta Part B**, v.49, p.1259-1282, 1994.

SILVA, J.C.J.; BACCAN, N.; NÓBREGA, J.A. Analytical Performance of an Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Dual View Configuration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.14, n.2, p.310-315, 2003.

SKOOG, D.A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

TODOLÍ, J.L.; MERMET, J.M. Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS. **Spectrochimica Acta Part B**, v.61, p.239-283, 2006.

UCHIDA, H.; ITO, T. Inductively Coupled Nitrogen Plasma Mass Spectrometry Assisted by Adding Argon to the Outer Gas. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.10, p.843-848, 1995.

VELDE-KOERTS, T.V.D.; DE BOER, J.L.M. Minimization of Spectral Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry by Simplex Optimization and Nitrogen Addition to the Aerosol Carrier Gas for Multi-element Environmental Analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, p.1093-1098, 1994.

WAGATSUMA, K.; HIROKAWA, K. Analytical Performance of Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry Using Argon-Nitrogen Binary and Argon-Helium-Nitrogen Ternary Gas Mixture System. **Analytical Sciences**, v. 10, p.469-475, 1994.

WANG, J.; EVANS, E.H.; CARUSO, J.A. Addition of molecular gases to argon gas flow for the reduction of polyatomic-ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.7, p.929-936, 1992.

XIAO, G.; BEAUCHEMIN, D. Mixed Ar-N₂ plasmas: Simple antidotes to matrix effects in ICP-MS. **Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy**, v. 46, p.28-37, 2001.

APÊNDICE

Varição dos sinais de emissão medidos em três dias diferentes (30 medidas por dia); os valores mostrados são o desvio padrão relativo das medidas. Uma solução contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos foi utilizada, a qual foi introduzida no ICP mediante nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol; 20 mL min^{-1} de N_2 foram adicionados ao gás nebulizador

