

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudos de efeitos da dessolvatação do aerossol e adição de N₂ ao ICP de
argônio na técnica de ICP OES

Camila Alves Martins

Porto Alegre, agosto de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMILA ALVES MARTINS

Estudos de efeitos da dessolvatação do aerossol e adição de N₂ ao ICP de
argônio na técnica de ICP OES

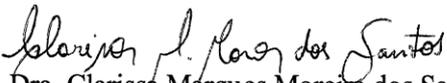
Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química.

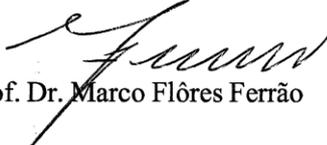
Orientador: Prof. Dra. Dirce Pozebon

Porto Alegre, agosto de 2016

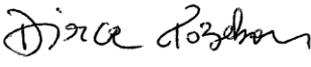
A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2014 e julho de 2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Dirce Pozebon. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:


Prof.ª. Dra. Clarissa Marques Moreira dos Santos


Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão


Prof.ª. Dra. Tânia Mara Pizzolato


Prof.ª. Dra. Dirce Pozebon


Camila Alves Martins

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação à minha família, por todo o amor.

AGRADECIMENTOS

À professora Dr^a. Dirce Pozebon pela orientação, incentivo, paciência, disponibilidade, oportunidade para realização deste trabalho e crescimento pessoal e profissional.

Aos professores Clarissa Marques Moreira dos Santos, Marco Flôres Ferrão e Tânia Mara Pizzolato pela participação na banca examinadora e pelas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Guilherme Scheffler pela contribuição, discussões científicas e por grande parte dos conhecimentos repassados durante o período de realização deste trabalho.

Aos colegas e professores dos laboratórios D217, D216 e K219 pela colaboração, apoio e amizade.

Aos meus amigos Julia Pazzinato, Greice Magalhães, Allan Polidoro, Katherine Kellermann, Camila Cerveira, Camila Correa, Jucelaine Poletti, pela amizade, confiança e companheirismo.

Ao meu pai Francisco, à minha mãe Tereza, à minha irmã Carolina, ao meu cunhado Henrique, ao Anakin e ao Mensalão por todo amor, carinho, apoio e compreensão.

Ao Anderson Schuh por todo amor, carinho, amizade, respeito e compreensão.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela contribuição.

À CAPES pela bolsa concedida.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO PERÍODO

Resumos em congressos

1. SCHEFFLER, G. L.; **MARTINS, C. A.**; POZEBON, D. Straightforward determination of U, Th, and Hf at trace levels using ultrasonic nebulization and axial view ICP OES. *European Symposium on Atomic Spectrometry (ESAS)*, Budapeste, Hungria, 2016.

2. SCHEFFLER, G. L.; **MARTINS, C. A.**; POZEBON, D. Simple means to enhance robustness in axial view USN-ICP OES via an additional nitrogen gas stream. *European Symposium on Atomic Spectrometry (ESAS)*, Budapeste, Hungria, 2016.

3. CERVEIRA, C.; POZEBON, D.; **MARTINS, C. A.**; SCHEFFLER, G. L.; MORAES, D. P. Especificação de arsênio inorgânico em arroz mediante geração de hidretos e espectrometria de absorção atômica. 4º ESPEQ Brasil, Curitiba, PR, 2014.

Artigos publicados relacionados com a dissertação

1. MARTINS, CAMILA ALVES; POZEBON, DIRCE; SCHEFFLER, GUILHERME LUIZ. Straightforward determination of U, Th, and Hf at trace levels using ultrasonic nebulization and axial view ICP OES. *Analytical Methods*, 2016, 8, 504 -509.

2. SCHEFFLER, GUILHERME LUIZ; MARTINS, CAMILA ALVES POZEBON, DIRCE. Experimental evidence of enhanced water dissociation and spatial dependent charge-transfer reactions in a mix-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31, 1141-1149.

Outros artigos publicados no período de realização da dissertação

1. MARTINS, CAMILA ALVES; CERVEIRA, CAMILA; SCHEFFLER, GUILHERME LUIZ; POZEBON, DIRCE. Metal Determination in Tea, Wheat, and Wheat Flour Using Diluted Nitric Acid, High-Efficiency Nebulizer, and Axially Viewed ICP OES. *Food Analytical Methods*, 2014, 8, 1652-1660.

2. ALEXANDRE MARCELO, MARCELO CAETANO; MARTINS, CAMILA ALVES; POZEBON, DIRCE; FERRÃO, MARCO FLÔRES. Methods of multivariate analysis of NIR reflectance spectra for classification of yerba mate. *Analytical Methods*, 2014, 6, 7621-7627.

3. MARCELO, MARCELO CAETANO ALEXANDRE; MARTINS, CAMILA ALVES; POZEBON, DIRCE; DRESSLER, VALDERI L.; FERRÃO, MARCO FLORES. Classification of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) according to the country of origin based on element concentrations. *Microchemical Journal*, 2014, 117, 164-171.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	DESSOLVATAÇÃO DO AEROSSOL	3
2.2	SISTEMAS COM MEMBRANA DESSOLVATADORA.....	4
2.3	NEBULIZADORES DE ALTA EFICIÊNCIA	6
2.3.1	Nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol	6
2.3.2	Nebulizadores ultrassônicos	7
2.4	PREPARO DA AMOSTRA PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO	8
2.5	ESTUDOS ENVOLVENDO A DETERMINAÇÃO DE U, Th e Hf	9
2.6	DESSOLVATAÇÃO DO AEROSSOL E EFEITO DA ADIÇÃO DE N ₂ AO ICP .	11
3	OBJETIVOS.....	14
4	MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1	INSTRUMENTAÇÃO	15
4.2	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	17
4.3	LIMPEZA DO MATERIAL	17
4.4	AMOSTRAS E PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO.....	17
4.4.1	Decomposição das amostras de rocha, solo, sedimento, tecido de arbusto e água natural para as determinações feitas mediante utilização de nebulizador ultrassônico....	18
4.4.2	Decomposição das amostras de farinha de trigo, acículas de pinus, fígado bovino, tecido de arbusto e água do mar para as determinações feitas mediante utilização de nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol	20
5	RESULTADOS	21
5.1	UTILIZAÇÃO DE NEBULIZADOR DE ALTA EFICIÊNCIA NA DETERMINAÇÃO DIRETA DE U, Th E Hf	21
5.1.1	Sensibilidade e limite de detecção	21

5.1.2	Análise das amostras	22
5.2	NEBULIZADOR PNEUMÁTICO DE ALTA EFICIÊNCIA ASSOCIADO À MEMBRANA DE DESSOLVATAÇÃO MICROPOROSA E EFEITO DO N ₂	30
5.2.1	Condições de operação da membrana de dessolvatação microporosa	30
5.2.2	Efeito do N ₂ e da água.....	31
5.2.3	Razões da intensidade de emissão de espécies de diagnóstico	34
5.2.4	Dependência espacial das reações de transferência de carga envolvendo Ar e espécies de nitrogênio	41
5.2.5	Avaliação do efeito de matriz.....	43
5.2.6	Sensibilidade, limites de detecção e precisão.....	44
5.2.7	Avaliação da exatidão	47
6	CONCLUSÕES.....	49
7	REFERÊNCIAS	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do mecanismo de remoção do solvente através de membrana microporosa. ¹³	4
Figura 2. Esquema do mecanismo de remoção do solvente através de membrana não porosa. ¹³	5
Figura 3. Esquema de nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol e introdução da solução no ICP.	6
Figura 4. Esquema de nebulizador ultrassônico para introdução da amostra no ICP.	8
Figura 5. Concentrações dos elementos encontradas nos materiais de referência certificados de rocha fosfática, solo e sedimento, em função dos procedimentos de decomposição (A, B e C) da amostra e comprimentos de onda monitorados. A USN foi empregada para introdução da solução da amostra no ICP. O LD para cada linha espectral está citado na Tabela VI. O Th e o Hf não são certificados na rocha fosfática.	25
Figura 6. Efeito da membrana de dessolvatação associada a um nebulizador pneumático de alta eficiência, utilizado para introduzir a solução no ICP e efeito do N ₂ no perfil da robustez do ICP. As medições foram realizadas no modo de observação axial do plasma.....	31
Figura 7. Efeito do N ₂ sobre os sinais das linhas atômicas e iônicas do Fe, Zn e Cu a diferentes distâncias da bobina de indução ao longo do ICP. As linhas espectrais e os respectivos potenciais de excitação estão detalhados no Tabela XI. As energias de dissociação das espécies OH e H-OH são 4,4 eV e 5,1 eV, respectivamente.....	32
Figura 8. Razão íon/átomo para linhas de Mg, Cd, Cr e In, em Ar-ICP e Ar-N ₂ -ICP. Um sistema de nebulização pneumática com alta eficiência associado a uma membrana de dessolvatação (PN/DES-MD) foi utilizado para introduzir a solução no ICP.	36
Figura 9. Razão íon/átomo para linhas de Cu, Ni e Pb, em Ar-ICP e Ar-N ₂ -ICP. Um sistema de nebulização pneumática com alta eficiência associado a uma membrana de dessolvatação (PN/DES-MD) foi utilizado para introduzir a solução no ICP.	38
Figura 10. Razão íon/átomo para linhas de Al, Ba, Co e Fe em Ar-ICP e Ar-N ₂ -ICP. Um sistema de nebulização pneumática com alta eficiência associado a uma membrana dessolvadora (PN/DES-MD) foi utilizado para introduzir a solução no ICP.....	39

- Figura 11.** Razão íon/átomo para linhas de Zn e Ga em Ar-ICP e Ar-N₂-ICP. Um sistema de nebulização pneumática com dessolvatação foi usado para introduzir a solução no ICP.....40
- Figura 12.** Efeito do N₂ sobre os sinais de linhas de emissão do Ar para vista axial do ICP em (a) ou a vista radial em (b) a diferentes distâncias da bobina de indução. As linhas de emissão e respectivas energias estão citadas na Tabela XIII. 42
- Figura 13.** Efeito de matriz induzido pela água do mar quando a nebulização pneumática/dessolvatação do aerossol associada com membrana dessolvadora (PN/DES-MD) foi empregado como sistema de introdução da amostra no ICP. À água do mar diluída foi adicionado 1 mg L⁻¹ dos analitos (Cd, Cr, Cu, In, Pb, Co, Fe, and Zn). A energia em eV corresponde às linhas espectrais monitoradas..... 44

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Parâmetros instrumentais e acessórios utilizados nas determinações por ICP OES.	16
Tabela II. Programa de aquecimento utilizado na decomposição das amostras geológicas, conforme procedimento A.....	18
Tabela III. Programa de aquecimento utilizado na decomposição das amostras geológicas, após adição de H_3BO_3 , completando a decomposição iniciada conforme indicado na Tabela II.	18
Tabela IV. Programa de aquecimento utilizado para decomposição das amostras geológicas, segundo o procedimento B.....	19
Tabela V. Programa de aquecimento utilizado para decomposição das amostras geológicas (procedimento C) e tecido de arbusto.	19
Tabela VI. Linhas espectrais de U, Th e Hf monitoradas e limites de detecção em função dos sistemas de nebulização utilizados.....	22
Tabela VII. Linhas espectrais e procedimentos (A, B e C) de decomposição das amostras selecionados para cada de elemento e tipo de matriz.....	26
Tabela VIII. Concentrações (média \pm desvio padrão, n = 3) de U, Th e Hf determinadas nos materiais de referência certificados. A USN foi usada para introdução da solução no ICP.	27
Tabela IX. Concentrações (média \pm desvio padrão, n = 3) de U, Th e Hf determinadas nos materiais de referência certificados. A USN foi usada para introdução da solução no ICP.	28
Tabela X. Possíveis elementos interferentes de acordo com as linhas espectrais monitoradas.	29
Tabela XI. Linhas atômicas e iônicas de Fe, Cu e Zn monitoradas para estudar o efeito do N_2 na decomposição da água no ICP de argônio.....	33
Tabela XII. Linhas espectrais monitoradas e suas respectivas energias, para detectar variações dos parâmetros do ICP quando uma pequena vazão de N_2 é adicionada.	35

- Tabela XIII.** Linhas de emissão do argônio e respectivos potenciais de excitação, as quais foram monitoradas para investigar reações de transferência de carga induzidas por N₂. 42
- Tabela XIV.** Sensibilidade e limite de detecção (LD) instrumental, para nebulização pneumática com alta eficiência associada ou não à membrana de dessolvatação para introduzir a solução (HNO₃, 5% v/v) no Ar-ICP ou Ar-N₂-ICP. As medições foram realizadas mediante vista axial do plasma..... 46
- Tabela XV.** Análise de amostras vegetais e biológicas certificadas mediante Ar-N₂-ICP. As concentrações são expressas em µg g⁻¹, a menos que outra unidade esteja especificada. Os valores entre parênteses são os resultados do teste t de *Student* (95%, t_{crítico}= 2,3534), aplicado à média e desvio padrão de três determinações independentes (n = 3). A nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol associada à membrana dessolvadora (PN/DES-MD) foi utilizada para introduzir a solução das amostras no ICP. 48

LISTA DE ABREVIATURAS

ACM: do inglês, “*Actively Cooled Membrane*”.

Ar-ICP: Plasma Indutivamente Acoplado de Argônio, do inglês, “*Argon - Inductively Coupled Plasma*”.

FD: fator de diluição.

ICP: Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, “*Inductively Coupled Plasma*”.

ICP MS: Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, “*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*”.

ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, “*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*”.

IGGE: do inglês, “*Institute of Geophysical and Geochemical Explorations*”.

LD: limite de detecção.

LTE: Equilíbrio Termodinâmico Local, do inglês, “*local thermodynamic equilibrium*”.

N₂-Ar-ICP: do inglês, “*Nitrogen-Argon Inductively Coupled Plasma*”.

NIST: do inglês, “*National Institute of Standards and Technology*”.

NRCC: do inglês, “*National Research Council Canada*”.

NSFC: do inglês, “*National Science Foundation of China*”.

PN: nebulização pneumática, do inglês, “*pneumatic nebulization*”.

PN/DES: nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol, do inglês, “*Pneumatic Nebulization/Aerosol Desolvation*”.

PN/DES-MD: Nebulizador Pneumático com Dessolvatação do Aerossol - Membrana de Dessolvatação, do inglês, “*Pneumatic Nebulization/Aerosol Desolvation - membrane desolvation*”.

PTFE: politetrafluoretileno.

RSD: desvio padrão relativo, do inglês, “*Relative Standard Deviation*”.

TFM: tetrafluormetóxi.

USN: Nebulização Ultrassônica, do inglês, “*Ultrasonic Nebulization*”.

RESUMO

Na presente dissertação foi realizado um estudo com respeito à utilização de nebulizadores de alta eficiência para a introdução de soluções no plasma indutivamente acoplado (ICP), na espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A nebulização ultrassônica (USN) e a nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol (PN/DES), esta associada ou não com membrana dessolvadora, foram avaliadas para determinação direta de U, Th e Hf em amostras ambientais e geológicas. Melhores resultados foram obtidos usando-se USN, sendo os limites de detecção do U, Th e Hf 0,03, 0,01 e 0,01 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Uma membrana de dessolvatação microporosa acoplada a um sistema de nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol (PN/DES-MD) foi avaliada para a introdução da solução no ICP, para se investigar os efeitos causados pela remoção da água. Neste caso, a adição de uma pequena vazão de N_2 como gás adicional no ICP de argônio foi avaliada em conjunto. Com a redução da carga de água no ICP o efeito do N_2 aumentou, pois o N_2 promove a dissociação de OH ou H-OH, melhorando a robustez do plasma. A precisão foi melhor com o uso da membrana de dessolvatação e, apesar da menor sensibilidade, a exatidão foi mantida usando-se PN/DES-MD e adição de N_2 . Através dos sinais de emissão de diversas linhas espectrais de argônio, medidos a diferentes distâncias da bobina de indução, foi concluído que as reações entre espécies iônicas de nitrogênio e argônio no ICP são espacialmente dependentes.

ABSTRACT

In the present study high efficiency nebulizers were evaluated for introducing solutions into the ICP, in inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Ultrasonic nebulization (USN) and pneumatic nebulization with aerosol desolvation (PN/DES), this one associated or not with a microporous membrane, were evaluated for introducing the sample solution into the ICP with the aim to determine U, Th and Hf in environmental and geological samples directly. Better results were obtained by using USN. By means of such nebulization, the limits of detection for U, Th and Hf were 0.03, 0.01, and 0.01 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively. A microporous membrane associated with a pneumatic nebulizer/aerosol desolvation system (PN/DES-MD) was also evaluated for introducing the sample solution into the ICP in order to verify the effect caused by water removal. In this case, a low flow of N_2 was added to the ICP, denoting that the addition of N_2 promotes the dissociation of OH or H–OH species into the ICP, which improves the plasma robustness. Precision was better when the membrane desolvation was used. Despite the worst sensitivity, the accuracy was not degraded by using the membrane. The signals of several spectral lines of argon at different distances from the load coil suggested that reactions among argon and nitrogen ions species in the ICP are spatially dependent.

1 INTRODUÇÃO

Geralmente, amostras na forma líquida são introduzidas no plasma indutivamente acoplado (ICP) mediante o uso de nebulizadores, a partir dos quais é gerado um aerossol uniforme e adequado, possibilitando a quantificação correta do analito.^{1,2} No entanto, um aerossol polidisperso pode ser gerado pelo nebulizador, contudo se o aerossol for submetido a evaporação/condensação pequenas gotículas são obtidas, facilitando o processo de excitação/ionização pela maior energia disponível no ICP, reduzindo o ruído. Para isso, uma ampla variedade de nebulizadores e câmaras de nebulização foram e continuam sendo desenvolvidas com o objetivo de obter melhorias na sensibilidade, precisão e exatidão das medições realizadas pelas técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP MS).

O tipo de nebulizador utilizado influencia no tamanho e distribuição das gotículas do aerossol e, conseqüentemente, no transporte das mesmas até o ICP. Destacam-se os nebulizadores ultrassônico (USN) e pneumático com dessolvatação do aerossol (PN/DES). Sistemas deste tipo foram avaliados em diversos estudos,³⁻¹⁰ mostrando-se eficientes, pois melhoram a sensibilidade por aumentar a eficiência de transporte da solução da amostra até o ICP.

Os nebulizadores com dessolvatação do aerossol são também denominados nebulizadores de alta eficiência,² porque através deles a quantidade de analito que é transportada até o plasma aumenta, além de reduzirem a formação de interferentes no ICP e melhorarem a estabilidade do sinal analítico. Quando se adiciona um gás auxiliar (N₂, por exemplo) ao ICP de argônio e o nebulizador é associado a um sistema que permite a dessolvatação do aerossol, a robustez do plasma aumenta e os efeitos de matriz são reduzidos.

Enquanto que a eficiência de transporte do analito aumenta com a quantidade de solvente introduzido no ICP, somente uma quantidade limitada de solvente poderá ser processada de forma eficaz no canal central do ICP, sem extingui-lo ou comprometer as suas características.^{2,11,12} Por isso, a dessolvatação do aerossol é recomendada; ela consiste na redução da quantidade de solvente que chega ao ICP, feita mediante aquecimento/resfriamento do sistema de introdução da amostra. Para aumentar a dessolvatação podem ser utilizadas membranas, as quais retiram o solvente residual que não foi removido na etapa de dessolvatação no sistema nebulizador.¹³ Os sistemas USN e PN/DES podem ser associados com uma

membrana de dessolvatação, promovendo maior remoção do solvente sem perdas de analito. Desta forma, a dessolvatação adicional pode reduzir a formação de moléculas contendo O e/ou H que podem ser interferentes. A velocidade de formação de óxidos é reduzida em pelo menos uma ordem de magnitude e os limites de detecção (LD) para PN/DES são 2 a 10 vezes melhores quando comparados aos obtidos através da nebulização pneumática convencional.⁸

Para a determinação de elementos presentes em baixas concentrações em amostras, a elevada sensibilidade e baixa interferência espectral são fundamentais para as técnicas de ICP-MS e ICP OES. Apesar de menos sensível, a técnica de ICP OES pode ser utilizada quando existe um elevado teor de sólidos dissolvidos na solução da amostra, o que causaria severos efeitos de matriz caso a técnica de ICP-MS fosse utilizada para determinação do analito. Deve-se considerar ainda que baixos LDs possam ser alcançados quando se emprega ICP OES com configuração axial do ICP, combinado com um nebulizador de alta eficiência para introduzir a solução da amostra no ICP.¹⁴

Assim, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar o desempenho de nebulizadores de alta eficiência e o efeito de membrana dessolvadora na determinação de diversos elementos, incluindo a determinação direta de U, Th e Hf por ICP OES, com vista de observação axial do ICP. Ênfase especial foi dada para a PN/DES, associada ou não com membrana de dessolvatação, paralelamente à adição de N₂ ao canal central do ICP. O nitrogênio é normalmente recomendado, porque este gás molecular aumenta a transferência de energia no ICP.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DESSOLVATAÇÃO DO AEROSSOL

A dessolvatação consiste na redução da quantidade de solvente que chega ao ICP. Além de reduzir interferências (por íons poliatômicos nas determinações por ICP-MS), a dessolvatação reduz a nucleação, obtendo-se assim um aerossol mais uniforme e com gotículas menores, melhorando a estabilidade do sinal analítico.^{12,15-17} O efeito da dessolvatação nos sinais analítico e de fundo é dependente de parâmetros de operação do ICP, tais como a vazão do gás de nebulização e potência de radiofrequência aplicada no ICP.

Quantidades elevadas de solvente (principalmente orgânico) podem desestabilizar o plasma ou até mesmo extingui-lo, ou ainda, elevar o sinal de fundo devido à formação de espécies moleculares interferentes. No caso da técnica de ICP OES, a dessolvatação contribui para que menor carga de solvente aquoso chegue até a fonte de excitação (ICP), diminuindo a quantidade de espécies de hidrogênio e oxigênio que também são responsáveis por transferências energéticas no ICP. Para soluções aquosas, uma alternativa adequada é a utilização de um sistema de dessolvatação que consiste no processo de aquecimento/resfriamento do aerossol, associado ou não a uma membrana dessolvadora.

O uso da membrana de dessolvatação permite a melhoria da precisão, há menor ruído porque possibilita a redução da carga de solvente no ICP. No entanto, a interferência da matriz pode ser intensificada, pois a matriz da amostra predomina no canal central do ICP.¹⁸⁻²¹ Quando sistemas contendo membrana dessolvadora são utilizados para a introdução de amostras líquidas no ICP, condições de plasma não-robusto geralmente são obtidas como consequência.²²⁻²⁵ A água quando presente a uma certa quantidade no ICP melhora a transferência de energia no mesmo.

O vapor de água é mais tolerável do que o aerossol úmido no ICP. E a tolerância de água no aerossol varia geralmente com a energia disponível no plasma, isto é, com as condições de funcionamento do mesmo. Geralmente, a robustez do ICP é melhorada pela condutividade térmica dos produtos de dissociação da água (principalmente espécies de hidrogênio e oxigênio). Contudo, um efeito oposto é observado, uma vez que é necessária energia para evaporação das gotículas.

2.2 SISTEMAS COM MEMBRANA DESSOLVATADORA

De um modo geral, as membranas utilizadas em ICP OES e ICP-MS podem ser classificadas como porosas e não porosas.¹³No caso de membranas microporosas ou porosas, o transporte de vapor de água através dos poros da membrana ocorre por meio de alteração da pressão e/ou concentração de espécies presentes. As moléculas de água retidas difundem para o lado da membrana em que a concentração do solvente é menor e, em seguida, são evaporadas. A membrana separa o solvente com o auxílio de um gás de arraste seco (argônio ou ar) que induz um gradiente de pressão e maior difusão de moléculas de solvente através da membrana porosa. Na Figura 1 é apresentado um esquema do mecanismo de remoção de solvente por meio de membrana microporosa ou porosa.

No caso de membranas não porosas (Figura 2), a remoção do vapor de água é feita por meio de mecanismos de dissolução/difusão, que envolvem a dissolução das moléculas permeáveis sobre a superfície da membrana. Em seguida, as moléculas presas difundem para o lado da membrana no qual a concentração de solvente é menor, sendo removidas do sistema por meio de um gás de arraste (ar ou Ar).

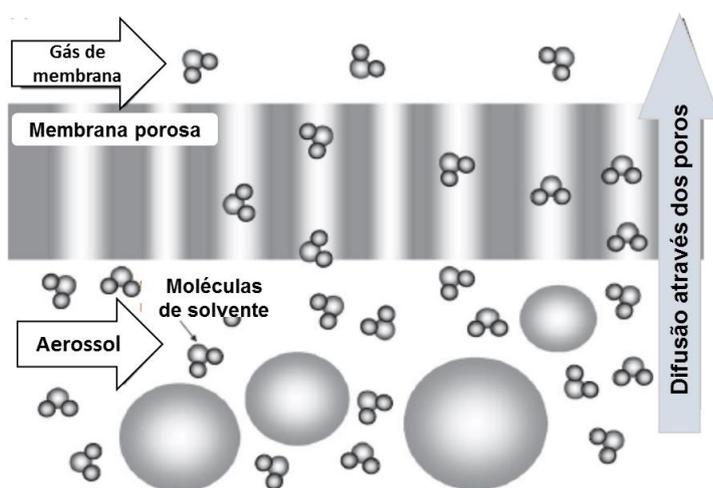


Figura 1. Esquema do mecanismo de remoção do solvente através de membrana microporosa.¹³

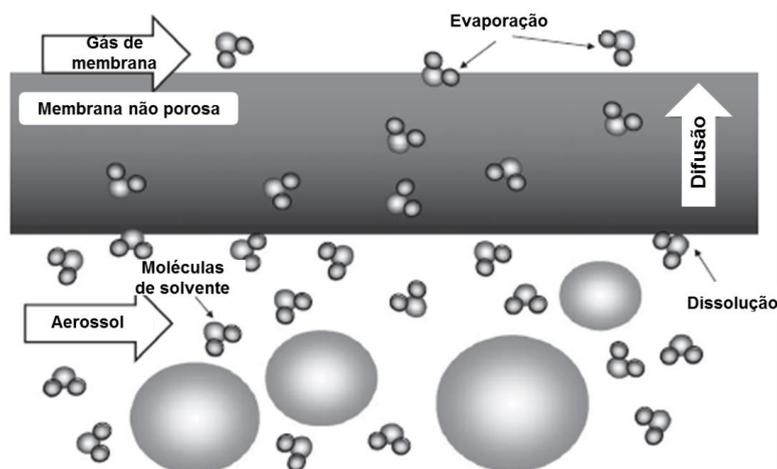


Figura 2. Esquema do mecanismo de remoção do solvente através de membrana não porosa.¹³

As membranas dessolvadoras podem ser feitas de politetrafluoretileno (PTFE), silicone ou Nafion. O Nafion é um polímero capaz de reter até 13 moléculas de água por grupo sulfônico. Uma vantagem deste material é que as moléculas de solvente são removidas através de um processo de absorção/dessorção e não por transporte através dos poros da membrana. Se forem utilizadas membranas porosas podem ocorrer perdas do analito, uma vez que este pode passar através dos poros da membrana.

Uma membrana de dessolvatação pode ser conectada tanto a nebulizadores pneumáticos quanto a ultrassônicos, auxiliando na remoção do solvente residual, ou seja, o que não foi removido na etapa de nebulização. Desse modo, é desejável que a dessolvatação aumente, sem perdas de analito, reduzindo a formação de óxidos e outras moléculas interferentes nas análises realizadas por técnicas de ICP.^{26,27}

Diversos estudos relatam o uso de membranas de dessolvatação.¹⁸⁻³⁸ Rocha e colaboradores³⁴ determinaram Cu e Fe em amostra de etanol combustível por ICP OES, usando nebulizador ultrassônico com membrana dessolvadora. Nesse trabalho, foi observado que, devido à redução da carga de solvente, foi possível aumentar a quantidade de amostra introduzida no ICP e diminuir interferências causadas pelo solvente, melhorando a sensibilidade. Em outro trabalho,²⁶ foi feita determinação de lantanídeos por ICP-MS, em amostras de água com elevada concentração de Ca, mediante a utilização de nebulizador de alta eficiência associado com uma membrana dessolvadora e adição de N₂ ao ICP. Os autores observaram que os recursos utilizados contribuíram para um aumento da sensibilidade e para a redução de interferências causadas pela presença de íons poliatômicos no ICP, para a técnica

de ICP-MS. No entanto, para a técnica de ICP OES, segundo a literatura, não foram encontrados estudos que relatam o efeito do uso de membrana dessolvadora em conjunto a PN/DES.

2.3 NEBULIZADORES DE ALTA EFICIÊNCIA

2.3.1 Nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol

Na Figura 3 é mostrado um esquema de um nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol para introdução de solução no ICP. Esse sistema é constituído por um nebulizador pneumático do tipo concêntrico no qual a solução da amostra é nebulizada pela passagem de um gás nebulizador (argônio) e transformada em aerossol úmido, que é carregado para uma câmara de nebulização ciclônica aquecida a 100 ou 140°C. As gotículas selecionadas na câmara de nebulização passam por um condensador em formato espiral, à temperatura ambiente. Em seguida, o aerossol selecionado é transferido para um segundo condensador onde é resfriado a 0 ou -5°C por efeito Peltier. Desta forma, parte do solvente é removido (em torno de 30%). No condensador é possível adicionar N₂ através de um orifício existente, melhorando a qualidade do aerossol, aumentando a robustez do plasma e, desse modo, contribuindo para a diminuição de efeitos de matriz.³⁵⁻³⁸

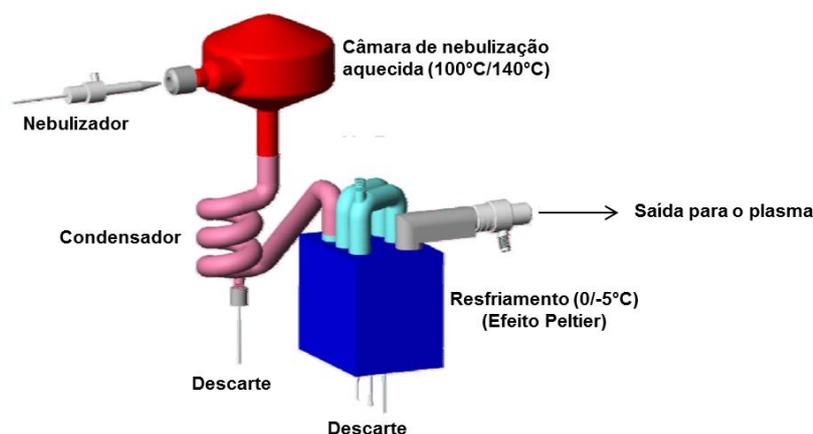


Figura 3. Esquema de nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol e introdução da solução no ICP.

2.3.2 Nebulizadores ultrassônicos

Os nebulizadores ultrassônicos são recomendados para análises de amostras com concentrações baixas dos analitos, onde o uso de nebulizadores pneumáticos convencionais não permite uma sensibilidade suficiente.³⁹ No USN, a amostra é bombeada até o nebulizador por uma bomba peristáltica, seguindo até a membrana de um transdutor piezelétrico, que vibra na frequência do ultrassom, entre 200 kHz e 10 kHz.⁴⁰ O filme líquido da solução é quebrado em gotículas extremamente finas pela agitação da membrana, as quais são lançadas na câmara de nebulização. O aerossol é conduzido com o auxílio do gás carreador até um tubo em formato de “U” aquecido a cerca de 140 °C, contribuindo para a remoção do solvente. Após, o aerossol é levado até um condensador, o qual tem a função de eliminar mais solvente antes que este alcance o plasma. Solventes orgânicos desestabilizam o plasma e, por esse motivo, a remoção do solvente é importante. Em contrapartida, a remoção da água pode ter efeitos desvantajosos, uma vez que o vapor da mesma aumenta a densidade eletrônica no plasma e mantém constantes as condições de excitação do mesmo. No USN, o emprego de ar como agente refrigerante faz com que o calor seja dissipado, além de regular a potência do transdutor e a temperatura de resfriamento e aquecimento do sistema de dessolvatação.

Os nebulizadores ultrassônicos geram um aerossol com gotículas extremamente pequenas e a quantidade de amostra transportada até o plasma é maior em comparação com nebulizadores pneumáticos, melhorando a sensibilidade e os limites de detecção.⁴¹⁻⁴³ Na Figura 4 é mostrado um modelo de nebulizador ultrassônico.

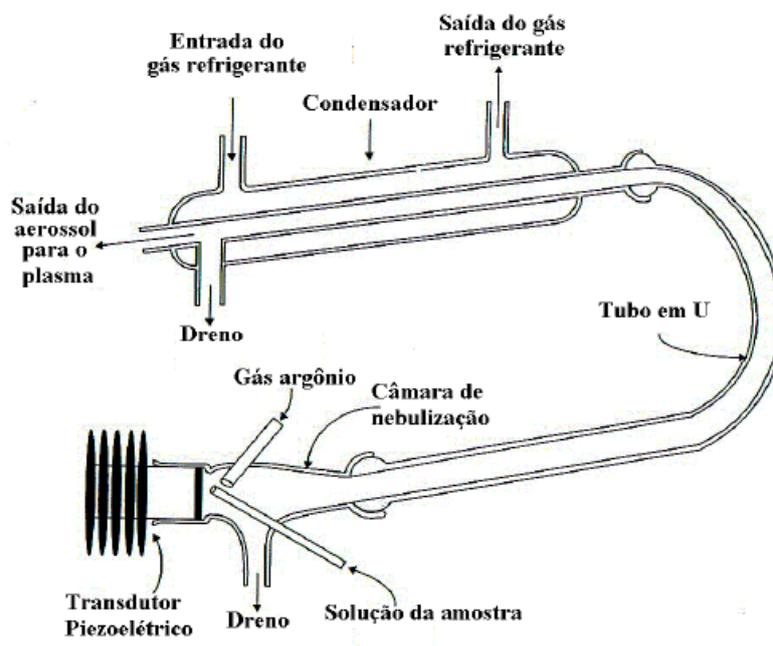


Figura 4. Esquema de nebulizador ultrassônico para introdução da amostra no ICP.

2.4 PREPARO DA AMOSTRA PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO

Em uma análise química envolvendo técnicas de espectrometria atômica, uma das primeiras etapas consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado para posterior determinação dos elementos de interesse. A maioria das técnicas analíticas utilizadas para a determinação de elementos requer que a amostra esteja na forma de solução. Técnicas que permitem a análise de amostras na forma líquida são mais versáteis, pois as curvas analíticas podem ser feitas com soluções de referência de fácil preparação e as diluições são simples, quando comparadas com as técnicas que permitem analisar somente amostras na forma sólida.

A escolha do procedimento de decomposição da amostra depende da natureza da amostra, da natureza e concentração do elemento de interesse, do método que será utilizado para a determinação, da precisão e da exatidão desejadas na análise. Nessa etapa, algumas questões devem ser consideradas, como: simplicidade, rapidez, segurança do analista, uso de pequenas quantidades de reagentes, evitando-se perdas do analito e contaminação. Uma decomposição incompleta pode ocasionar efeitos de matriz na subsequente determinação do analito, além de precisão e exatidão inaceitáveis.

Para a obtenção da amostra na forma líquida, a partir de material sólido, a decomposição por via úmida com aquecimento convencional em sistema fechado, utilizando blocos digestores e chapas de aquecimento são recomendadas. No entanto, a decomposição assistida por radiação micro-ondas é atualmente mais utilizada, sendo possível o controle da temperatura e da pressão no interior dos frascos.

A utilização de ácidos inorgânicos na decomposição da amostra por via úmida é comum, por permitir eficiente remoção da matriz da amostra, para posterior quantificação de elementos presentes em baixas concentrações.^{44,45}

Geralmente, na determinação de elementos traço em matrizes ambientais e geológicas os procedimentos de decomposição envolvem misturas de ácidos minerais, tais como: HF/HNO₃/H₃BO₃, HF/HNO₃/H₂SO₄ e HF/HNO₃/HClO₄.^{46,47} A combinação dos ácidos utilizados na etapa de tratamento deve ser avaliada, sendo a escolha dos ácidos dependente da natureza da amostra e dos analitos. Os efeitos dos ácidos no ICP também devem ser considerados, principalmente quando a concentração do analito na amostra é baixa e não é possível diluir a solução da amostra, para não piorar o LD.

2.5 ESTUDOS ENVOLVENDO A DETERMINAÇÃO DE U, Th e Hf

Urânio e Th são usados como combustível em usinas de energia nuclear para geração de eletricidade. O Hf é um bom absorvente de nêutrons, sendo este elemento usado na fabricação de hastes de controle de reatores nucleares. Filmes finos de HfO são usados como componentes em semicondutores industriais, substituindo o polissilício. O Hf é considerado não tóxico para os seres humanos, diferentemente do U e Th que são considerados bastante tóxicos e podem induzir o desenvolvimento de câncer.⁴⁸⁻⁵¹

As técnicas de ICP OES e ICP-MS são bastante utilizadas para a determinação de U, Th e Hf. As principais vantagens destas técnicas são: boa sensibilidade (maior para ICP-MS), ampla faixa linear dinâmica e capacidade de análise multielementar. No entanto, apesar do grande progresso na resolução e sensibilidade dos instrumentos de ICP OES, interferências espectrais ainda precisam ser avaliadas para que possam ser contornadas. Interferências espectrais podem ocorrer na determinação de diversos elementos, particularmente para U, Th e Hf devido ao rico espectro de emissão desses elementos. Isto é mais grave quando as linhas

espectrais mais sensíveis, na determinação de concentrações muito baixas desses elementos em matrizes complexas sofrem interferência dos componentes da matriz da amostra. Mesmo para a vista axial do ICP, que possibilita maior diluição da amostra, interferência espectral severa, como sinal de fundo, pode ocorrer.

A presença de muitas linhas iônicas e atômicas no espectro de emissão do plasma torna a coincidência de linhas de emissão um sério problema analítico. Linhas espectrais proeminentes de U, Th e Hf podem coincidir com as dos outros elementos, dependendo da matriz de amostra. Além disso, a presença de elementos com baixos potenciais de ionização pode causar interferências de matriz na determinação de elementos traço. Ferro e cálcio, elementos majoritários presentes no ambiente, podem causar interferências nas determinações de U, Th e Hf por ICP OES.⁵² O efeito do ferro na determinação de U e Th por ICP OES foi avaliado por Fujino e colaboradores,⁴⁹ os quais observaram que o ferro causa interferência espectral no U (II) 385,96, U (II) 367,01 e U (II) 263,55 nm. Entretanto, o mesmo não foi observado para as linhas U (I) 409,01 nm e U (II) 393,20 na determinação de U em matrizes ricas em ferro. Não foi observada interferência do ferro no Th (II) 256,56, Th (II) 269,26, Th (II) 283,73, Th (II) 318,02 e Th (II) 401,01 nm. Os mesmos autores relatam que elementos terras raras e Th podem interferir na determinação de U no mineral apatita se a concentração dos elementos interferentes na solução da amostra for 10 vezes maior que a de U, dependendo da linha espectral.⁵³ Além disso, em um espectro de emissão produzido pelo ICP de Ar à pressão atmosférica, entre 175 e 475 nm há presença de bandas, devido à emissão de NO, OH e N₂ (que realizam movimentos rotacionais), ocasionando interferência na linha analítica. Neste caso deve-se selecionar uma linha alternativa do analito, que não sofra interferência e que seja sensível o suficiente para que o elemento possa ser determinado com precisão e exatidão.

Para reduzir interferências espectrais e melhorar os LDs do U, Th e Hf, a separação da matriz/pré-concentração do analito tem sido realizada.^{49-51,53-64} No entanto, a utilização de solventes orgânicos deve ser evitada, uma vez que podem extinguir o ICP e/ou aumentar interferência do tipo espectral e não-espectral causadas pelo carbono. A cromatografia de troca aniônica foi empregada Zaror e colaboradores para a separação de Ca,⁶⁰ a fim de evitar a interferência espectral causada pelo Ca na determinação de U por ICP OES. No entanto, eles observaram que o Ca causou interferência não-espectral no U. O sinal do U foi 30% menor na presença de Ca, o que pode estar relacionado com o deslocamento do equilíbrio íon-átomo no ICP.

A técnica de ICP-MS é a mais recomendada para a determinação de U, Th e Hf devido a sua alta sensibilidade e baixa interferência espectral. No entanto, a técnica de ICP OES pode também ser utilizada, considerando-se que baixos LDs podem ser alcançados quando se emprega ICP OES com configuração axial do ICP, combinado com um nebulizador de alta eficiência para introduzir a solução da amostra no ICP. Tanto a nebulização ultrassônica (USN) quanto a nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol (PN/DES) são muito úteis na determinação de elementos da série dos lantanídeos e/ou elementos actinídeos. Isto porque estes elementos formam óxidos e hidróxidos no ICP, cuja formação é menor quanto menor a quantidade de água introduzida no ICP. Como relatado anteriormente, os sistemas USN e PN/DES podem ser associados com uma membrana de dessolvatação, que auxilia na remoção de solvente residual, isto é, o solvente que ainda permanece depois do passo de nebulização. Desta forma, a dessolvatação adicional pode reduzir a formação de moléculas contendo O e/ou H, tal como observado para ICP-MS.^{8,26,50,65-67} Moléculas como MO, MOH, XO, XO₂ e XOH (M é um metal e X é um não-metal) são reduzidas, devido à remoção de água (como consequência H e O são removidos). A formação de óxidos e hidretos é também reduzida drasticamente.⁶⁵

A determinação direta de U, The Hf presentes em baixa concentração em amostras reais mediante ICP OES ainda não foi investigada. A razão principal é a ocorrência de interferências espectral, como discutido acima. No entanto, esta determinação pode ser possível por meio de uma seleção adequada do comprimento de onda monitorado para cada elemento, avaliação de diferentes métodos de preparação da amostra e emprego de nebulizadores especiais.

2.6 DESSOLVATAÇÃO DO AEROSSOL E EFEITO DA ADIÇÃO DE N₂ AO ICP

Quando soluções são introduzidas no ICP por meio de nebulização pneumática normalmente ocorre um aumento do ruído devido ao aerossol polidisperso gerado.⁶⁸⁻⁷⁰ No entanto, a dessolvatação do aerossol (tipicamente através de dispositivos de aquecimento em sistemas de introdução de amostras comercialmente disponíveis) possibilita a geração de gotículas com diâmetros menores, reduzindo o ruído como consequência. A quantidade de solvente introduzida no ICP aumenta com o aumento da eficiência de transporte do analito, mas somente uma quantidade limitada de solvente/amostra pode ser processada de forma eficaz no canal central do ICP sem extinção do mesmo ou modificação das suas características.^{2,11,12} Neste sentido, a dessolvatação do aerossol é recomendada, a fim de evitar o carregamento do plasma pelo solvente. A dessolvatação do aerossol ocorre através de condensadores, conforme

já discutido. A principal função do condensador é a remoção do solvente e a produção de um aerossol mais seco antes da sua entrada no ICP. O processo pode ser melhorado pela adição de uma membrana de dessolvatação.

Várias vantagens podem estar relacionadas com o uso de membrana de dessolvatação associada à PN/DES, principalmente o aumento da precisão, a redução da carga de solvente no ICP e menor formação de óxidos e hidróxidos.⁷¹ Entretanto, as interferências de matriz podem ser intensificadas, porque a matriz da amostra, ao invés do solvente, predomina no canal central do ICP. Além disso, pode ocorrer um excesso de dessolvatação quando a amostra é introduzida no ICP, e este pode tornar-se menos robusto. Sendo assim, a presença excessiva de água ou a ausência da mesma no ICP não são adequadas. Mas quando a água está presente em certa quantidade no ICP, os produtos de sua dissociação aumentam a condutividade térmica local e a eficiência da transferência de calor.

Para compensar a falta de água, um gás molecular pode ser adicionado ao Ar-ICP. O nitrogênio é normalmente recomendado porque este gás molecular aumenta a transferência de energia no ICP. No entanto, a interação entre o nitrogênio e a água no plasma tem sido pouco estudada, especialmente no que diz respeito à energia de dissociação de OH e H-OH.^{72,73} Quando o aerossol passa através da membrana de dessolvatação, que reduz a quantidade de água transportada para o ICP, espera-se que os efeitos do N₂ sejam mais evidentes, destacando-se a interação do nitrogênio com a água ao longo do canal central do ICP. A razão de emissão das linhas iônica e atômica pode ser usada como um indicador de alterações causadas pela água sobre os parâmetros fundamentais do plasma. Sendo assim, os sinais das linhas espectrais medidas ao longo do eixo do ICP podem fornecer informações sobre o equilíbrio termodinâmico local, origem de efeitos de matriz e reações de transferência de carga específicas.⁷⁴⁻⁷⁹

Embora evidências sobre as reações de transferência de carga entre o nitrogênio (N⁺/N₂⁺) e os níveis de argônio tenham sido relatadas desde os primeiros estudos sobre plasma indutivamente acoplado,⁸⁰ estas reações não foram confirmadas experimentalmente.⁸¹ Scheffler e colaboradores⁸² monitoraram os sinais de níveis de argônio com média e alta energia e evidências de reações de transferência de carga seletivas, envolvendo N⁺ e N₂⁺ foram observadas. Ao medir o sinal das linhas de emissão do argônio a diferentes distâncias da bobina de indução, é possível obter informações sobre a dependência espacial das reações. Assim, estas reações de transferência de carga devem ser investigadas, na tentativa de elucidar como o N₂

interage com os níveis de argônio. Em estudos anteriores,⁸² o efeito do N₂ foi avaliado quando a nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol ou a nebulização ultrassônica foi usada para a introduzir a solução da amostra no ICP.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar o uso de nebulizadores de alta eficiência e o efeito de membrana dessolvadora na determinação de diversos elementos por ICP OES. Os objetivos específicos foram:

1. Avaliar o uso de nebulizadores de alta eficiência na determinação direta de U, Th e Hf em amostras ambientais e geológicas.
2. Estudar o efeito da adição de N₂ ao ICP, quando um nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol em conjunto com membrana dessolvadora é utilizado para introduzir a solução da amostra no ICP, na determinação de Pb, Zn, Cd, Fe, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, V e Mo
3. Avaliar a precisão, exatidão, os limites de detecção e a razão sinal/ruído para a técnica de ICP OES, mediante utilização dos recursos acima citados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Um espectrômetro de ICP OES (PerkinElmer, MA, USA), modelo Optima 2000DV (com dupla vista) foi usado na realização dos experimentos, sendo que os principais parâmetros instrumentais e acessórios utilizados estão listados na Tabela I.

Argônio com pureza 99,998% (White-Martins/Praxair) foi utilizado como gás principal, auxiliar e de nebulização. Como gás de purga do sistema óptico do espectrômetro foi utilizado nitrogênio com pureza de 99,996%, do mesmo fornecedor do argônio. Este gás também foi usado para o estudo do efeito do N₂, quando adicionado no canal central do ICP, através do gás nebulizador.

Para a realização dos experimentos em que o N₂ foi utilizado como gás adicional, primeiramente o plasma foi operado em uma atmosfera de argônio puro e após 5 minutos de estabilização o N₂ foi adicionado lentamente ao gás de nebulização. A pressão do N₂ foi fixada em 50 psi, seguindo-se recomendação do fabricante, para evitar redução do sinal pela pressão contrária do gás nebulizador. A transição do plasma Ar-ICP para o plasma N₂-Ar-ICP ocorreu tipicamente após 2 a 3 minutos de ignição do ICP, verificada por meio de inspeção visual do plasma. O plasma de composição mista foi ainda submetido a um tempo de estabilização de 10 minutos antes de qualquer medição.

Um nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol, comercialmente denominado APEX-Q (ESI, Elemental Scientific, USA), foi utilizado para a introdução das soluções no ICP OES.

Foi utilizada uma membrana microporosa de dessolvatação (ACM, Elemental Scientific, Ohama, NE, USA), a qual foi conectada ao sistema de nebulização APEX. Ar comprimido foi usado como gás de arraste (5 L min⁻¹, 20 bar) através da membrana (temperatura 3 °C). A membrana microporosa utilizada é específica para solventes polares. O aerossol gerado e vaporizado no interior da câmara de nebulização (a 140 °C) no sistema APEX-Q foi condensado em dois passos sequenciais (a 23 °C e 3 °C, respectivamente).

Um nebulizador ultrassônico do tipo U5000AT⁺ (CETAC, Omaha, Nebraska, USA) foi também utilizado, com temperaturas de aquecimento e resfriamento fixadas em 140 e 3 °C, respectivamente.

Tabela I. Parâmetros instrumentais e acessórios utilizados nas determinações por ICP OES.

Parâmetros	Ajustes
Potência de radiofrequência (W)	1100 - 1500
Vazão do gás principal (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,2
Vazão do gás nebulizador (L min ⁻¹)	0,6 para PN/DES; 0,80 para USN e 1,0 para PN/DES-MD
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	1,0 para PN/DES e PN/DES-MD; 2,5 para USN
Vazão de nitrogênio como gás adicional (mL min ⁻¹)	20
Vazão do gás de membrana (L min ⁻¹)	5,0
Vazão do gás de purga do sistema óptico (L min ⁻¹)	2,5
Injetor	Alumina (2 mm de diâmetro interno)
Processamento do sinal	7 pontos por pico; modo de alta resolução
Replicatas	2
Correção de fundo	2 pontos por pico

USN: nebulização ultrassônica; PN/DES: nebulização pneumática/dessolvatação do aerossol; PN/DES-MD: nebulização pneumática/dessolvatação do aerossol - membrana de dessolvatação

Um forno de micro-ondas equipado com frascos de PTFE-TMF (Berghof, Speedwave 4, Eningen, Alemanha) foi usado na decomposição das amostras. Os referidos frascos suportam 40 bar e 230 °C, com capacidade para conter 60 mL.

Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica digital (Shimadzu, AUY220), com precisão de 0,0001g.

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Para o preparo de todas as soluções e amostras foi utilizada água ultrapura (resistividade de 18,2 MΩ cm) obtida em um sistema Milli-Q (Millipore Corp., MA, USA). Ácido nítrico (65%, m/m), HCl (37%, m/m), HF (48%, m/m), H₂O₂ (30% v/v) e H₃BO₃, todos de grau analítico e procedentes da Merck (Darmstadt, Alemanha), também foram utilizados.

A calibração externa foi usada em todo o trabalho e a concentração das soluções de calibração variou de 0,1 a 500 µg L⁻¹. As soluções de calibração foram preparadas em HNO₃ 5% (v/v) pela diluição adequada das seguintes soluções estoque: a) solução multielementar (SCP33MS Quimilab) com 10 mg L⁻¹ de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn; b) soluções monoelementares (Merck) com 1000 mg L⁻¹ de Fe, Zn, Cu, V e Mo e c) soluções monoelementares (SpexCertiprep) com U, Th e Hf

Uma solução estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Mg (Merck) foi diluída para obter 50 µg L⁻¹ de Mg, a qual foi usada para investigar a robustez do plasma.

4.3 LIMPEZA DO MATERIAL

Os frascos utilizados no armazenamento das soluções das amostras foram deixados em contato com solução de HNO₃ 10% por no mínimo 48 horas e em seguida foram lavados com água ultrapura. Os balões volumétricos foram descontaminados com HNO₃ 50 (v/v). Os frascos de PTFE-TMF utilizados para a decomposição das amostras foram descontaminados com uma mistura contendo 9 mL de HNO₃ + 1 mL de HCl, seguindo-se o procedimento recomendado pelo fabricante do forno micro-ondas. Após, os frascos foram enxaguados com água ultrapura e deixados secar à temperatura ambiente.

4.4 AMOSTRAS E PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO

Amostras dos seguintes materiais de referência certificados foram analisadas: rocha fosfática (SRM 694), água natural (SRM 1640a), farinha de trigo (SRM 1567a), acículas de pinus (SRM 1575a), solo (SRM 2710a), fígado bovino (SRM 1577c), todas fornecidas pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology, USA*); sedimento do Tibet (NCS-GBW07319) do NSFC (*National Science Foundation, China*), tecido de arbusto (NIM-GBW07602) do IGGE (*Institute of Geophysical and Geochemical Explorations, China*) e água do mar (NASS-4) do NRCC (*National Research Council Canada*).

4.4.1 Decomposição/preparação das amostras de rocha fosfática, solo, sedimento, tecido de arbusto e água natural

Três procedimentos de decomposição foram avaliados para a decomposição das amostras geológicas (rocha, solo e sedimento):

(A) 150 mg de amostra foram pesados e transferidos para frascos de PTFE-PFA que acompanham o forno micro-ondas. Em seguida, 4 mL de HNO₃ + 1 mL de HF + 1mL de HCl + 1 mL de H₂O₂ foram adicionados à amostra e os frascos foram fechados e colocados no rotor, o qual foi colocado no interior do micro-ondas. As amostras foram submetidas ao programa de aquecimento apresentado na Tabela II.

Tabela II. Programa de aquecimento utilizado na decomposição das amostras geológicas, conforme procedimento A.

Temperatura, °C	Pressão, bar	Rampa, min.	Tempo, min.	Potência, %
140	38	5	5	80
160	38	3	5	90
175	38	3	20	0
50	0	1	5	0
50	0	0	0	0

Após a primeira etapa de decomposição e a solução nos frascos atingir a temperatura ambiente, os frascos foram abertos e 4 mL de solução de H₃BO₃ 20% m/v foram adicionados à amostra. Em seguida os frascos foram novamente fechados e colocados no interior do forno micro-ondas, sendo em seguida aplicado o programa de aquecimento especificado na Tabela III.

Tabela III. Programa de aquecimento utilizado na decomposição das amostras geológicas, após adição de H₃BO₃, completando a decomposição iniciada conforme indicado na Tabela II.

Temperatura, °C	Pressão, bar	Rampa, min.	Tempo, min.	Potência, %
200	38	3	10	80
50	38	1	5	0
50	0	0	0	0
50	0	0	0	0
50	0	0	0	0

(B) 150 mg de amostra foram pesados e transferidos para frascos de PTFE-PFA que acompanham o forno micro-ondas e 9 mL de água régia (3 mL de HCl + 1 mL de HNO₃) foram adicionados à amostra nos frascos, os quais foram fechados, colocados no rotor e transferidos para o interior do forno micro-ondas. O programa de aquecimento utilizado está detalhado na Tabela IV.

Tabela IV. Programa de aquecimento utilizado na decomposição das amostras geológicas, seguindo o procedimento B.

Temperatura, °C	Pressão, bar	Rampa, min.	Tempo, min.	Potência, %
140	38	5	5	70
160	38	3	5	80
200	38	3	20	80
50	0	0	5	0
50	0	0	0	0

(C) 150 mg de amostra foram pesados e transferidos para frascos de PTFE-PFA que acompanham o forno micro-ondas e 9 mL de água régia + 1 mL de HF foram adicionados à amostra nos frascos, os quais foram fechados, colocados no rotor e transferidos para o interior do forno micro-ondas. O programa de aquecimento utilizado está detalhado na Tabela V.

Tabela V. Programa de aquecimento utilizado na decomposição das amostras geológicas (procedimento C) e tecido de arbusto.

Temperatura, °C	Pressão, bar	Rampa, min	Tempo, min	Potência, %
170	38	5	2	80
190	38	5	2	90
50	38	5	2	0
50	0	3	15	0
50	0	0	0	0

As soluções obtidas segundo os procedimentos A, B e C foram transferidas para frascos de polipropileno graduados e o volume foi completado a 20 mL com água ultrapura.

A amostra do material certificado tecido de arbusto foi decomposta da seguinte maneira: 500 mg de amostra foram pesados e transferidos para frascos de PTFE-PFA que acompanham o forno micro-ondas. Após, foram adicionados 6 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂. Em seguida os frascos foram fechados, colocados no rotor e transferidos para o interior do forno micro-ondas. O programa de aquecimento detalhado na Tabela V foi utilizado. As soluções obtidas foram

transferidas para frascos de polipropileno graduados e o volume foi completado a 20 mL com água ultrapura.

Para a quantificação dos elementos de interesse na amostra de água certificada (NIST 1640a) uma alíquota da mesma foi simplesmente diluída com HNO₃ 5% (v/v).

4.4.2 Decomposição/preparação das amostras de farinha de trigo, acículas de pinus, fígado bovino, tecido de arbusto e água do mar

Foram pesados 500 mg de amostra e transferidos para frascos de PTFE-PFA que acompanham o forno micro-ondas. Em seguida, foram adicionados 6 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂, os frascos fechados e a amostra submetida ao programa de aquecimento apresentado na Tabela V. As soluções obtidas foram transferidas para frascos de polipropileno graduados e o volume foi completado a 15 mL com água ultrapura.

Para o estudo dos efeitos de matriz, a água do mar certificada foi diluída 20 e 100 vezes com água ultrapura e fortificada com 100 µg L⁻¹ dos analitos, a fim de simular matrizes simples e complexas e seus efeitos no ICP.

5 RESULTADOS

5.1 UTILIZAÇÃO DE NEBULIZADOR DE ALTA EFICIÊNCIA NA DETERMINAÇÃO DIRETA DE U, Th E Hf

5.1.1 Sensibilidade e limite de detecção

As linhas espectrais de U, Th e Hf escolhidas após avaliação sistemática, conforme adiante discutido, bem como LDs para os sistemas de nebulização investigados, são apresentadas na Tabela VI. Os LDs foram calculados de acordo com a equação: " $3s + b$ ", onde "s" é o desvio padrão e "b" é a concentração média do analito para 10 determinações consecutivas do mesmo no branco (HNO₃ 5% v/v).

De acordo com a Tabela VI, os LDs obtidos foram semelhantes para os sistemas utilizados. Ao comparar os LDs para PN/DES e PN/DES-MD, pode-se concluir que a membrana não melhora o LD. A precisão obtida foi melhor usando-se a membrana, mas a sensibilidade piorou. Isto pode ser uma consequência do efeito da água no ICP, pois as espécies derivadas da água, principalmente hidrogênio, oxigênio e radicais OH, podem melhorar a transferência de energia no ICP. Assim, conforme esperado, a água presente em certa quantidade no ICP aumenta a sensibilidade. Além disso, o analito é, provavelmente, parcialmente retido nos poros da membrana, reduzindo o sinal de emissão final.

Tabela VI. Linhas espectrais de U, Th e Hf monitoradas e limites de detecção em função dos sistemas de nebulização utilizados.

Linha espectral (nm)	Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	PN/DES-MD	PN/DES	USN
U (I) 385,958	0,13	0,04	0,07
U (II) 367,007	0,20	0,15	0,06
U (II) 409,014	0,09	0,05	0,03
U (II) 393,203	0,13	0,09	0,10
U (II) 424,167	0,27	0,04	0,17
Th (II) 283,730	0,11	0,08	0,05
Th (II) 283,231	0,10	0,05	0,01
Th (II) 274,716	0,09	0,04	0,01
Th (II) 401,913	0,04	0,01	0,01
Th (II) 339,204	0,04	0,01	0,02
Hf (II) 277,336	0,05	0,02	0,02
Hf (II) 273,876	0,14	0,02	0,02
Hf (II) 264,141	0,03	0,02	0,01
Hf (II) 232,247	0,02	0,02	0,01

USN: nebulização ultrassônica; PN/DES: nebulização pneumática/dessolvatação do aerossol;
 PN/DES-MD: nebulização pneumática/dessolvatação do aerossol - membrana de
 dessolvatação

5.1.2 Análise das amostras

Diferentes reagentes foram avaliados para a decomposição das amostras geológicas (solo, rocha fosfática e sedimento). O ácido fluorídrico foi adicionado às amostras considerando-se a presença de compostos de silício, que são solubilizados com HF. Por outro lado, os elementos determinados podem formar fluoretos insolúveis, ⁸³ os quais podem ser solubilizados com H₃BO₃. Assim, a influência deste ácido também foi avaliada.

A influência dos reagentes utilizados na preparação das amostras, sobre a precisão e exatidão, para os comprimentos de onda investigados, está ilustrada na Figura 5. Pelo monitoramento da linha espectral U(II) 393,203 nm, o elemento não foi detectado nas amostras

devido à baixa intensidade do sinal, para todos os procedimentos de preparação das amostras. Zaror e colaboradores⁶⁰ usaram HF e HNO₃ para decompor rocha fosfática e sedimento marinho para determinar U por ICP OES. Eles observaram que o sinal de U foi suprimido pelo Ca, sendo este um elemento facilmente ionizável. A concentração de Ca nas amostras analisadas no presente trabalho é elevada (31,1 ± 0,4% de Ca na rocha fosfática; 0,964 ± 0,045% de Ca no solo e 1,00 ± 0,03% de Ca no sedimento do Tibet). Assim, o Ca pode ter suprimido o sinal do U (I) 393,203 nm. Para as outras linhas espectrais de U, foi observado que a concentração encontrada é superior ao valor certificado, possivelmente devido à interferência espectral causada pelo Fe.^{49,53} A concentração de Fe nas amostras analisadas também é alta (0,55 ± 0,06% de Fe na rocha fosfática; 2,89 ± 0,06% Fe no solo e 4,11 ± 0,10% Fe no sedimento do Tibet). Elementos terras raras e Th também são considerados interferentes do U, causando interferência espectral.⁵³ Sert⁸⁴ observou que as linhas espectrais U (II) 367,007 nm e U(II) 409,014 nm são mais adequadas para a determinação de U em minerais por ICP OES. O autor citou que Fe (II) 385,991 nm interfere no U (I) 385,958 nm. Os resultados obtidos no presente trabalho confirmam aqueles que foram encontrados por Sert,⁸⁴ com a exceção da amostra de solo. Quando o U foi medido por monitoramento da linha U (II) 367,007 nm, a concentração de U encontrada no solo foi maior do que a certificada, independentemente do procedimento de decomposição das amostra. Como ilustrado na Figura 5, o procedimento C é adequado para a decomposição de amostras para a determinação de U. Água régia e HF foram usados no procedimento C para melhorar a decomposição da amostra. No entanto, a concentração dos elementos interferentes também pode aumentar na solução e, por conseguinte, uma seleção cuidadosa das linhas espectrais é necessária. Para a determinação de U em solo e sedimento, a linha U (II) 409,014 nm é recomendada. As linhas espectrais U (II) 367,007 nm e U (II) 424,167 nm são recomendadas para determinação de U na rocha fosfática, dependendo do procedimento de preparação da amostra.

Com respeito ao Th, o elemento é detectado quando os sinais das linhas Th (II) 283,231 nm e Th (II) 274,716 nm são medidos e o procedimento C é usado para a decomposição das amostras. No entanto, a concentração encontrada é maior do que a certificada, revelando a existência de interferência espectral, provavelmente por Fe (283,310 nm) e Si (274,72 nm), respectivamente. Interferência espectral para Th também pode ocorrer em 339,204 nm, no solo para os procedimentos de decomposição A e B e no sedimento para o procedimento de decomposição A. Neste caso, o Fe (339,201 nm) e Cu (339,202 nm) são considerados interferentes. Os resultados para Th, ilustrados na Figura 5, demonstram que a linha espectral

283,730 nm é adequada para a medição de Th e que os procedimentos B e C podem ser usados para decomposição de solo e de sedimento. No entanto, o procedimento C é recomendado para solo somente se a linha espectral Th (II) 339,204 nm é monitorada. Independentemente do comprimento de onda, pode-se afirmar que a utilização de HF e/ou água régia, conforme os procedimentos B e C, são essenciais para a decomposição de solo e de sedimento para a quantificação de Th.

O método de decomposição C também é apropriado quando a determinação de Hf é de interesse. Isto pode ser explicado pelo fato de que o Hf se torna um metal passivo na presença de HNO₃ (utilizado nos procedimentos A e B), produzindo óxidos insolúveis. Estes óxidos podem ser solúveis na solução obtida de acordo com o procedimento A, mas o H₃BO₃ pode ter interferido. É importante lembrar que H₃BO₃ foi adicionado a fim de melhorar a solubilidade de compostos de fluoreto dos elementos actínídeos. Por meio da Figura 5 é possível observar que a interferência ocorreu na linha espectral 273,876 nm do Hf para os procedimentos A, B, e C. O sinal do Hf nesse comprimento de onda foi provavelmente sobreposto por Cr (273,938 nm). Em contraste, não foi detectado Hf em 232,247 nm, para qualquer procedimento de decomposição utilizado. A Figura 5 indica que o Hf no solo pode ser medido em 264,141 nm, enquanto que a linha espectral 277,336 nm deve ser monitorada na determinação do Hf em sedimento para obter resultados mais exatos.

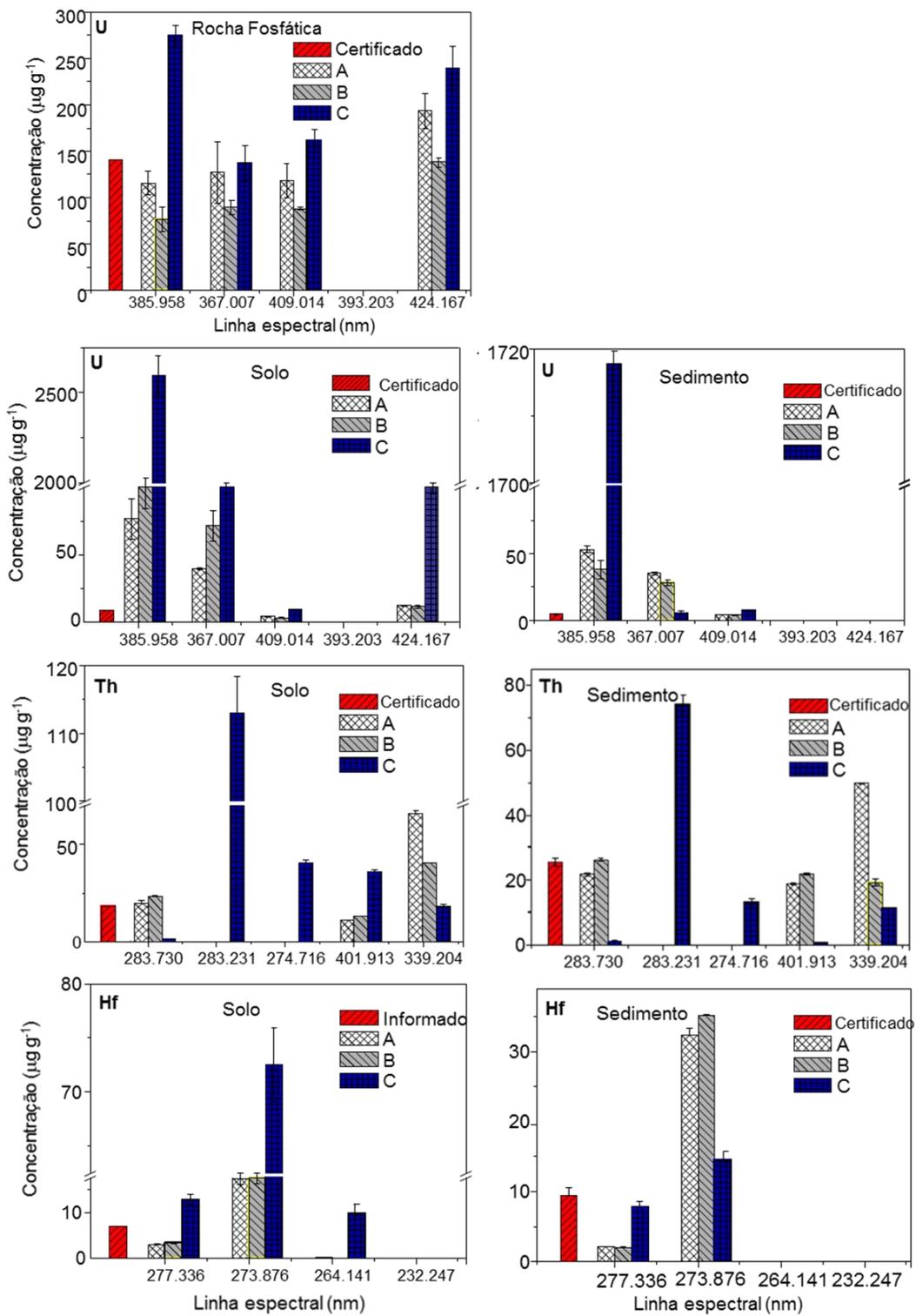


Figura 5. Concentrações dos elementos encontradas nos materiais de referência certificados de rocha fosfática, solo e sedimento, em função dos procedimentos de decomposição (A, B e C) e comprimentos de onda monitorados. A USN foi empregada para introdução da solução da amostra no ICP. O LD para cada linha espectral está apresentada na Tabela VI. O Th e o Hf não são certificados na rocha fosfática.

A Tabela VII resume as linhas espectrais e os procedimentos de preparação das amostras recomendados para cada analito e matriz investigada. Pode-se observar que o procedimento C é recomendado para solo, sedimento e rocha fosfática, dependendo da linha espectral monitorada. Ácido fluorídrico ou água régia são necessários para decomposição da amostra quando da determinação de Th (procedimentos B e C) e Hf (procedimento C). Ao contrário do que é observado para U, o H_3BO_3 não é recomendado para Th e Hf. No entanto, para a determinação de U nas matrizes analisadas por meio de ICP OES, o H_3BO_3 não é necessário (procedimento A) para a preparação da amostra, porque resultados exatos podem ser obtidos mediante os procedimentos B e C apenas.

Tabela VII. Linhas espectrais e procedimentos (A, B e C) de decomposição das amostras selecionados para cada elemento e tipo de matriz.

Linha espectral (nm)	Procedimento de decomposição		
	Solo	Sedimento	Rocha fosfática
U (II) 409,014	C	C	A
U (II) 367,007	-	-	A, C
U (II) 424,167	A, B	-	B
Th (II) 283,730	B	B	-
Th (II) 339,204	C	-	-
Hf (II) 277,336	-	C	-
Hf (II) 264,141	C	-	-

Os elementos investigados foram determinados nas amostras certificadas e as concentrações encontradas são apresentadas nas Tabelas VIII e IX. Na Tabela VIII pode-se observar que as concentrações encontradas estão de acordo com as certificadas ou esperadas. Ao considerar a incerteza, as concentrações encontradas estão de acordo com aquelas certificadas com 95% de confiança, com exceção do Hf no solo. Contudo, a concentração de Hf neste material não é certificada, somente um valor informado é encontrado no respectivo certificado.

Tabela VIII. Concentrações (média \pm desvio padrão, $n = 3$) de U, Th e Hf determinadas nos materiais de referência certificados. A USN foi usada para introdução da solução no ICP. Os valores entre parênteses são os resultados do teste t de Student (95%, $t_{\text{crítico}} = 2,3534$), aplicado para a média e desvio padrão de três determinações independentes ($n = 3$).

Analito	Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Rocha fosfática (NIST 694)		
U(II) 424,167	$141,14 \pm 0,0036$	$138,28 \pm 5,12^{\text{B}}$ (0,967)
Th(II) 283,730	$33,33^{\text{a}}$	$33,20 \pm 0,16^{\text{C}}$
Hf(II) 273,876	$33,33^{\text{a}}$	$33,33 \pm 0,67^{\text{B}}$
Solo (NIST 2710^a)		
U(II) 409,014	$9,11 \pm 0,30$	$9,48 \pm 0,19^{\text{C}}$ (3,37)
Th(II) 339,204	$18,1 \pm 0,30$	$18,0 \pm 1,0^{\text{C}}$ (0,19)
Hf(II) 264,141	7	$9,77 \pm 0,15^{\text{C}}$
Sedimento (NCS DC70319)		
U(II) 367,007	$4,8 \pm 0,4$	$5,4 \pm 1,6^{\text{C}}$ (0,65)
Th(II) 283,730	$25,5 \pm 1,2$	$26,1 \pm 0,4^{\text{B}}$ (2,60)
Hf (II) 277,336	$9,5 \pm 1,0$	$7,84 \pm 0,76^{\text{C}}$ (3,78)

^a Foi adicionada quantidade conhecida do analito na amostra de modo a se obter a concentração informada; ^{B, C} procedimentos de decomposição.

Dois outras amostras (tecido de arbusto e água natural) foram analisadas (Tabela IX). Ao compararmos as Tabelas VIII e IX é possível observar que várias linhas espectrais selecionadas para solo, sedimento e rocha fosfática não são apropriados para o tecido vegetal. Nesta amostra existem 0,20% de Al; 1,68% de Ca; 0,48% de Mg; 0,1% de P; 0,92% K; 0,60% de Si; 1,96% de Na; e 0,73% de S. As maiores concentrações encontradas para U (I) 385,958 nm, U (II) 367,007 nm, U (II) 409,014 nm, e U (II) 424,167 nm podem ser explicadas pela interferência de Ca, Fe e Na, respectivamente. Possíveis interferentes são citados na Tabela X para linhas espectrais de U, Th e Hf monitoradas. No caso do Th (II) 283,730 nm, Th (II) 274,716 nm e Th (II) 339,204 nm em tecido vegetal pode ter ocorrido interferência de Fe, Si e Cu (Tabela X). O Fe também pode ter causado interferência na linha espectral 232,247 nm do Hf. Como indicado na Tabela X, o Cr interfere no Hf (II) 273,876 nm. Embora a concentração de Cr seja baixa ($2,6 \mu\text{g g}^{-1}$) na amostra certificada, a concentração de Hf encontrada está no mesmo nível de concentração do Cr. Assim, a elevada concentração de Hf encontrada no tecido

de arbusto pode ser devido à interferência do Cr. Alterações na atmosfera do ICP, que é dependente da matriz da amostra e dos reagentes utilizados no tratamento das amostras,⁸⁵ também podem contribuir para a inexatidão. Estas interferências não-espectrais podem ser a causa da supressão do sinal do Th (II) 283,231 nm e Hf (II) 277,336 nm, quando determinados no tecido vegetal. Com relação à água natural, cuja matriz é HNO₃ 5% (v/v) (a concentração do ácido foi semelhante nas soluções de calibração) e onde apenas elementos traço estão presentes, a supressão do sinal é observada para várias linhas espectrais investigadas. Neste caso, estudos adicionais mais completos devem ser realizados para obter conclusões concretas sobre a supressão dos sinais observados.

Tabela IX. Concentrações (média ± desvio padrão, n = 3) de U, Th e Hf determinadas nos materiais de referência certificados. A USN foi usada para introdução da solução no ICP.

Analito	Arbusto (NIM-GBW07602)		Água natural (NIST 1640)	
	Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Certificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)
U(I) 385,958	(0,11) ^a	36,08 ± 1,73	25,35 ± 0,27	18,66 ± 0,71
U(II) 367,007	(0,11) ^a	8,22 ± 0,05	25,35 ± 0,27	23,23 ± 1,06
U(II) 409,014	(0,11) ^a	0,82 ± 0,08	25,35 ± 0,27	26,71 ± 1,57
U(II) 393,203	(0,11) ^a	< 0,10	25,35 ± 0,27	< 0,10
U(II) 424,167	(0,11)	4,04 ± 0,14	25,35 ± 0,27	35,10 ± 1,61
Th(II) 283,730	0,37 ± 0,02	2,32 ± 0,01	1,619 ± 0,016	< 0,05
Th(II) 283,231	0,37 ± 0,02	< 0,01	1,619 ± 0,016	< 0,01
Th(II) 274,716	0,37 ± 0,02	27,77 ± 0,57	1,619 ± 0,016	1,29 ± 0,54
Th(II) 401,913	0,37 ± 0,02	0,42 ± 0,03	1,619 ± 0,016	< 0,01
Th(II) 339,204	0,37 ± 0,02	1,94 ± 0,06	1,619 ± 0,016	< 0,02
Hf(II) 277,336	0,14 ± 0,02	< 0,02	-	< 0,02
Hf(II) 273,876	0,14 ± 0,02	1,70 ± 0,05	-	< 0,02
Hf(II) 264,141	0,14 ± 0,02	0,14 ± 0,04	-	0,32 ± 0,08
Hf(II) 232,247	0,14 ± 0,02	7,93 ± 0,16	-	< 0,01

^a Não certificado, valor informado somente.

Tabela X. Possíveis elementos interferentes de acordo com as linhas espectrais monitoradas.

Analito	Estado ^a	Comprimento de onda (nm)	Intensidade Relativa	Possíveis elementos interferentes
U	I	385,958	7900	Ca, Fe, Th, Sc, Nd, Dy
U	II	367,007	7300	Ca, Fe, Th
U	II	409,014	5700	Fe
U	II	393,203	5200	Th, Fe, Dy
U	II	424,167	2600	Na
Th	II	283,730	20000	Fe
Th	II	283,231		
Th	II	274,716		Si
Th	II	401,913	21000	
Th	II	339,204		Fe, Cu
Hf	II	277,336	46000	Cr
Hf	II	273,876		Cr
Hf	II	264,141	51000	
Hf	II	232,247	27000	Fe

^aI: atômico; II: iônico

Todos os sistemas de nebulização avaliados contribuem para a redução de óxidos e moléculas no ICP,⁸⁵ pois possibilitam a remoção de água. Portanto, esses sistemas podem ser utilizados para a introdução da solução no ICP, para determinação de U, Th e Hf por ICP OES.⁸⁵ A PN/DES também foi utilizada, mas a maioria dos resultados não foram exatos (apenas a concentração do Th no sedimento estava de acordo com o certificado). Ao compararmos as performances da USN e PN/DES na determinação de U, Th e Hf, a melhoria dos resultados quanto à precisão e exatidão foi evidente para a USN. O melhor desempenho da USN pode ser explicado pela qualidade do aerossol produzido, no qual o diâmetro de 90% das gotas que o constituem varia de 4 µm a 30 µm. Desta forma, uma maior quantidade de amostra é transportada para o ICP por meio da USN, aumentando a sensibilidade.^{42,43} A elevada densidade do aerossol produzido também facilita a conversão do analito em espécies atômicas e iônicas no ICP, melhorando ainda mais a sensibilidade.

5.2 NEBULIZADOR PNEUMÁTICO DE ALTA EFICIÊNCIA ASSOCIADO À MEMBRANA DE DESSOLVATAÇÃO MICROPOROSA E EFEITO DO N₂

5.2.1 Condições de operação da membrana de dessolvatação microporosa

Primeiramente, as vazões do gás nebulizador, da amostra e do gás de arraste (que passa através da membrana) foram avaliadas. Ao acoplar a membrana microporosa ao sistema de nebulização/dessolvatação, a vazão do gás nebulizador foi aumentada para cerca de 1,0 L min⁻¹ (sem a membrana a vazão usual do gás nebulizador é 0,6 L min⁻¹), para evitar a condensação excessiva de água no interior da membrana, o que poderia piorar a sensibilidade. Para manter a sensibilidade, a vazão da amostra foi fixada em 1,0 mL min⁻¹, levando-se em consideração a possível remoção do analito pela membrana. O diâmetro das gotículas que compõem o aerossol produzido pelo sistema de nebulização/dessolvatação utilizado é pequeno, devido à dimensão reduzida do nebulizador e subsequente remoção do solvente. A razão dos sinais das linhas de emissão iônica e atômica do magnésio (Mg (II) 280,270 nm/Mg (I) 285,213 nm) foi utilizada como critério de avaliação da robustez do plasma.

Pela Figura 6 é possível observar que o plasma não era robusto quando a membrana microporosa foi associada ao sistema de introdução da amostra no ICP, devido à excessiva remoção de água. Os produtos de dissociação da água, principalmente hidrogênio, oxigênio e radicais OH podem melhorar a transferência de energia, aumentando a robustez do plasma. No entanto, quando a membrana não foi utilizada, o canal central do ICP era robusto. E a robustez do plasma aumentou ainda mais quando N₂ foi adicionado ao ICP, o que demonstra que a pequena quantidade desse gás melhora a transferência de energia no ICP. Assim, a adição de N₂ compensa o efeito causado pela remoção da água através da membrana, melhorando a robustez do plasma. Neste sentido, a adição de N₂ ao Ar-ICP pode ser considerado como uma forma simples de aumentar a capacidade analítica do sistema, reduzindo a possibilidade de efeito de matriz.

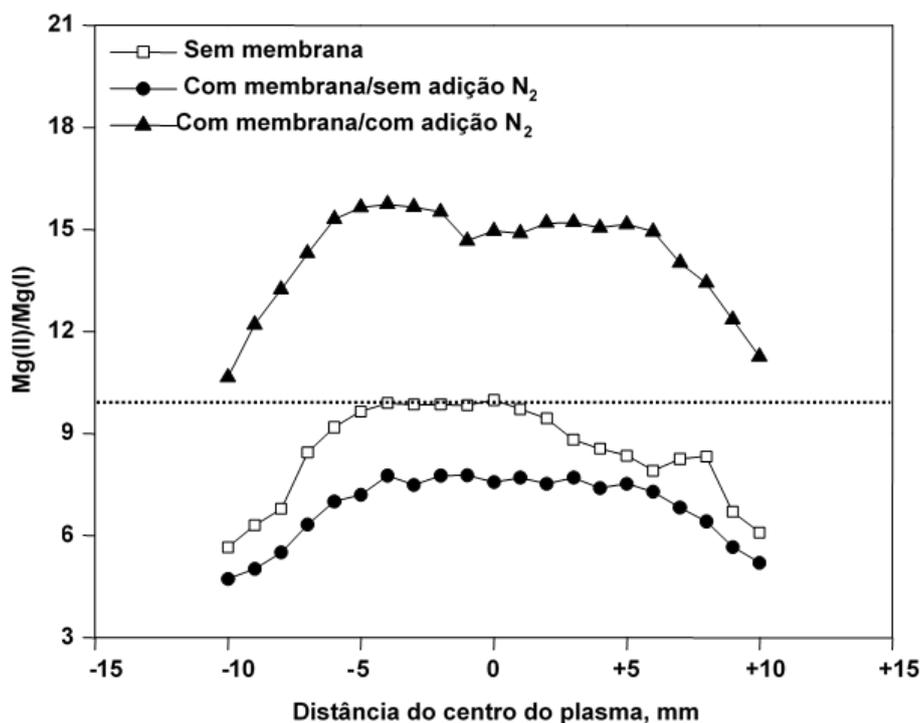


Figura 6. Efeito da membrana de dessolvatação associada a um nebulizador pneumático de alta eficiência, utilizado para introduzir a solução no ICP e efeito do N₂ no perfil da robustez do ICP. As medições foram realizadas no modo de observação axial do plasma.

5.2.2 Efeito do N₂ e da água

A quantidade de água e das espécies derivadas da água que atingem o ICP é bastante reduzida com o emprego da membrana microporosa e nessas condições o efeito do N₂ é mais pronunciado. As linhas iônicas e atômicas que abrangem um intervalo de energia de 3,3 a 16,20 eV (Tabela XI) foram monitoradas e a intensidade relativa das mesmas para diferentes distâncias da bobina de indução é mostrada na Figura 7. Para as linhas atômicas (energia entre 2 e 8 eV) foi observada baixa intensidade a 5 mm da bobina de indução, o que confirma que a elevada condutividade térmica do nitrogênio molecular aumenta a dissociação de H-OH e OH, cuja energia é 4,4 e 5,1 eV, respectivamente. Assim, a população de espécies atômicas diminui e ocorre um aumento de espécies iônicas devido a maior disponibilidade de energia a partir da dissociação de água presente no ICP. Isso explica o aumento da robustez (Mg II/Mg I) quando N₂ é adicionado ao ICP, como mostrado na Figura 6. De acordo com a Figura 7, a 20 mm da bobina de indução, o sinal normalizado (sinal de Ar-N₂-ICP/sinal de Ar-ICP) é próximo de 1, indicando que não há influência de N₂. Assim, pode-se concluir que a adição de N₂ promove a

dissociação de OH ou H-OH, principalmente a pequenas distâncias da bobina de indução onde tais espécies são abundantes. Essas espécies são, provavelmente, mais abundantes a 5 mm da bobina de indução e totalmente dissociadas a cerca de 20 mm de distância. Os dados obtidos experimentalmente são consistentes com aquilo que é teoricamente previsto. De acordo com os resultados obtidos, as seguintes hipóteses podem ser formuladas: (a) OH e H-OH são quase completamente dissociadas a 20 mm da bobina de indução no ICP e a adição de N₂ induz uma maior dissociação de tais espécies a 5 mm da bobina; (b) a dissociação do N₂ provavelmente ocorre longe da bobina de indução, ou (c) ocorre difusão de N₂ do canal central para partes mais externas do ICP a distâncias maiores da bobina de indução.

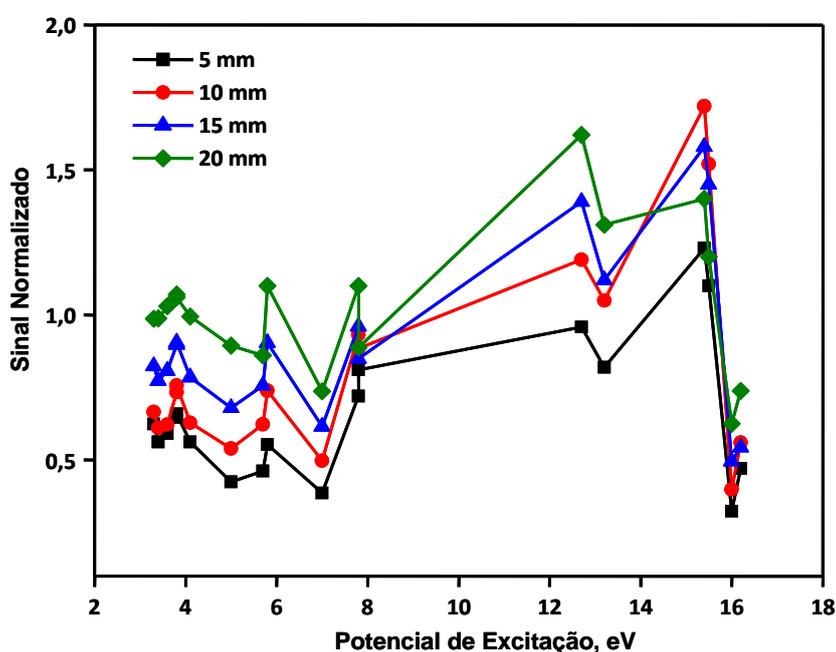


Figura 7. Efeito do N₂ sobre os sinais das linhas atômicas e iônicas do Fe, Zn e Cu a diferentes distâncias da bobina de indução ao longo do ICP. As linhas espectrais e os respectivos potenciais de excitação estão detalhados no Tabela XI. As energias de dissociação das espécies OH e H-OH são 4,4 eV e 5,1 eV, respectivamente.

Tabela XI. Linhas atômicas e iônicas de Fe, Cu e Zn monitoradas para estudar o efeito do N₂ na decomposição da água no ICP de argônio.

Linha de emissão	Atômica ou iônica	Potencial de excitação/Energia (eV)
Fe 371,994	I	3,30
Fe 373,713	I	3,40
Fe 344,061	I	3,60
Cu 324,752	I	3,80
Cu 327,393	I	3,80
Fe 302,064	I	4,10
Fe 248,327	I	5,00
Fe 216,677	I	5,70
Zn 213,857	I	5,80
Cu 219,959	I	7,00
Zn 330,258	I	7,80
Zn 334,501	I	7,80
Fe 259,939	II	12,70
Fe 234,349	II	13,20
Zn 206,200	II	15,40
Zn 202,548	II	15,50
Cu 224,700	II	16,00
Cu 219,227	II	16,20
A energia de dissociação do H-OH é 5,14 eV e a do O-H é 4,40 eV		

Os sinais das linhas de emissão com energia em torno de 12 e 15,5 eV aumentaram com o aumento da distância da bobina de indução. Este comportamento era esperado para linhas (iônicas) com esta energia, uma vez que a energia é maior no canal central do ICP com a adição de N₂, aumentando a população de espécies iônicas. No entanto, os sinais de linhas espectrais com energia em torno de 16 eV (Cu 224,700 e Cu 219,227 nm) diminuíram. Esta anomalia de Cu pode estar relacionada com as espécies metastáveis do argônio (Ar^m); a energia de níveis atômicos de Cu é próxima a 11,5 eV, valor aproximado de energia das espécies Ar^m. As espécies Ar^m aumentam com a adição de N₂ e uma possível rota de desativação das espécies iônicas pode ocorrer. Assim sendo, as espécies Ar^m podem induzir a excitação de Cu (I), considerando-se, principalmente, uma superpopulação das espécies Ar^m induzida por N₂.

5.2.3 Razões da intensidade das linhas atômicas e iônicas para avaliar o efeito do N₂ e da água

A variação dos parâmetros do plasma pode ser detectada através da razão da intensidade de emissão de linhas espectrais que abrangem uma ampla faixa de energia. Informações sobre possíveis processos de excitação e variações energéticas ao longo do canal central do ICP podem ser obtidas pela razão íon/átomo, íon/íon ou átomo/átomo. No presente estudo, as linhas espectrais informadas na Tabela XII (faixa de energia entre 2,72 e 15,96 eV) foram selecionadas.

A Figura 8 ilustra o efeito do N₂ ao longo do canal central do ICP sobre razões íon/átomo de Mg, Cd, Cr e In. A razão Mg(II)/Mg(I) evidencia que a robustez é praticamente constante ao longo do canal central do plasma para o Ar-ICP, o que não é observado para o Ar-N₂ ICP, onde uma maior influência é observada na zona analítica. Um perfil mais constante é observado para a razão Cd(II)226/Cd(I)228 nm em presença de N₂, mas não se observa isso para Cd(II)214/Cd(I)228 nm cuja razão varia mais. Isso pode ser explicado pela pouca diferença de energia entre as linhas atômicas e iônicas monitoradas. A distorção do perfil para Cd(II)214/Cd(I)228 nm pode ser explicada pela presença das espécies NO⁺, que promovem a ionização do Cd. Estas espécies estão presentes no ar e ácidos utilizados no preparo das amostras e por isso são existentes no Ar-ICP, mas em menor intensidade do que no Ar-N₂ ICP. Para a razão Cr(II)/Cr(I), maior transferência energética ocorre no ICP entre 0 e 10 mm da bobina de indução. A razão Cr(II)267/Cr(I)357 é máxima a 6 mm no Ar-N₂ ICP e a 8 mm no Ar ICP, sugerindo, novamente, um plasma mais energético a distâncias próximas da bobina de indução. A razão In(II)/In(I) apresenta perfil semelhante ao da razão Mg(II)/Mg(I) e isso se deve à energia total da espécie In (II) 230 nm, que é 11,16 eV, próxima a do Mg(II) 280 nm, que é 12,07 eV. A semelhança de ambos os perfis está relacionada com espécies Ar^m (11,5 eV) e com a superpopulação induzida pela presença de N₂. Em um estudo feito anteriormente,⁸⁶ foi observado que o sinal do Ba (II), cuja energia é cerca de 11 eV, aumentou pela adição de N₂ ao canal central do ICP, possivelmente devido a reações de transferência de carga com espécies Ar^m. Portanto, os resultados obtidos neste estudo são consistentes com os previamente encontrados.⁸⁶ Sendo assim, três espécies diferentes (Mg, In e Ba) indicam que um aumento de Ar^m ocorre quando N₂ é adicionado ao Ar-ICP.

Tabela XII. Linhas espectrais monitoradas e suas respectivas energias, para detectar variações dos parâmetros do ICP quando uma pequena vazão de N₂ é adicionada.

Linha de emissão	Nível energético	Atômico (I)	Iônico (II)	Energia de soma (eV)
Mg 280,271	II	4,42	7,65	12,07
Mg 285,213	I	4,34	7,65	11,99
Cd 226,502	II	5,47	8,99	14,46
Cd 228,802	I	5,41	8,99	14,40
Cd 214,440	II	5,78	8,99	14,77
Cr 267,716	II	6,18	6,77	12,95
Cr 357,869	I	3,50	6,80	10,30
Cr 205,560	II	6,03	6,77	12,80
Cu 224,700	II	8,23	7,73	15,96
Cu 324,752	I	3,82	7,73	11,55
Cu 327,393	I	3,78	7,73	11,51
In 230,606	II	5,37	5,79	11,16
In 325,609	I	4,08	5,79	9,87
Ni 221,648	II	6,03	7,64	13,67
Ni 232,003	II	5,34	7,64	12,98
Pb 220,353	II	7,37	7,42	14,79
Pb 283,306	I	4,40	7,40	11,80
Pb 217,000	I	5,71	7,42	13,13
Ni 231,604	II	6,39	7,64	14,03
Ni 232,138	II	5,61	7,64	13,25
Al 396,153	I	3,14	5,99	9,13
Al 237,313	I	5,23	5,99	11,22
Ba 455,403	II	2,72	5,21	7,93
Mn 257,610	II	4,81	7,44	12,25
Co 228,616	II	5,84	7,86	13,70
Co 230,786	II	5,87	7,86	13,73
Fe 238,204	II	5,20	7,87	13,07
Fe 259,939	II	5,22	7,87	13,09
Ga 294,364	I	4,31	6,00	10,31
Ga 417,206	I	3,07	6,00	9,07
Zn 202,548	II	6,12	9,39	15,51
Zn 213,856	II	5,80	9,39	15,19
Zn 206,191	II	6,01	9,39	15,40

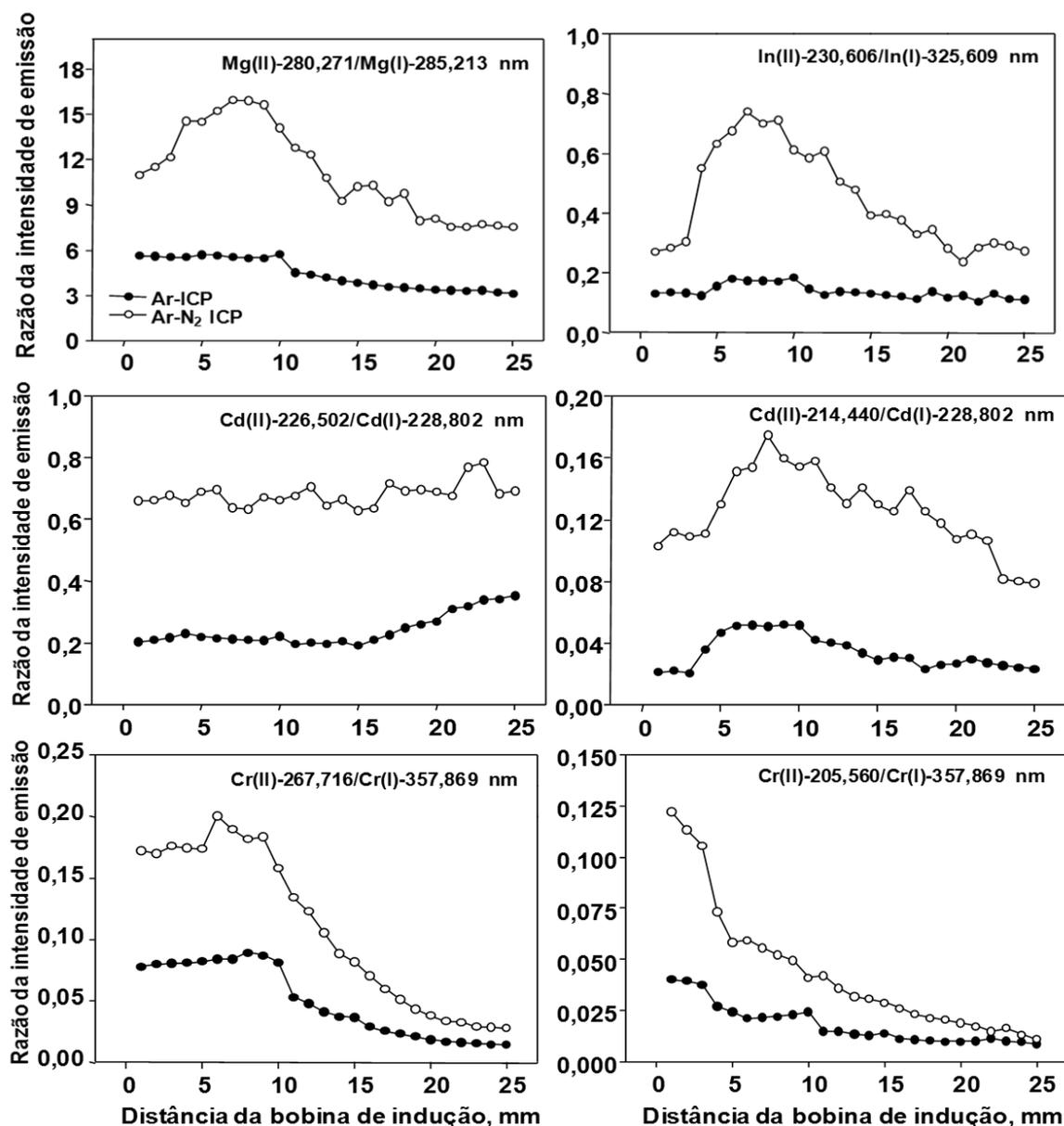


Figura 8. Razão íon/átomo para linhas de Mg, Cd, Cr e In em Ar-ICP e Ar-N₂-ICP. Um sistema de nebulização pneumática com alta eficiência associado a uma membrana de dessolvatação (PN/DES-MD) foi utilizado para introduzir a solução no ICP.

Mermet⁸⁷ afirma que espécies Ar^m são as principais responsáveis pela ionização Penning, a qual consiste na colisão entre átomos no estado fundamental e espécies metastáveis de Ar no ICP, devido ao longo tempo de vida dessas espécies. Embora a densidade de Ar^m seja elevada, não ocorre superpopulação em comparação com o LTE (equilíbrio termodinâmico local) como descrito por Nojiri⁸⁸ e confirmado por Blades e colaboradores.⁸⁹ A supressão do sinal atômico pode ser devido à baixa densidade eletrônica induzida por N₂ no canal central do ICP como observado por Sesi e colaboradores.⁹⁰ No entanto, isto não explica o aumento

significativo dos sinais das linhas iônicas com a introdução de N₂ no canal central do ICP o que sugere que diferentes mecanismos de excitação podem ocorrer, de acordo com a energia das linhas de emissão e/ou estado de emissão.

A razão dos sinais de espécies de Cu também foi investigada, sendo o perfil da razão Cu(II)/Cu(I) apresentado na Figura 9. A diminuição da razão Cu(II)/Cu(I) não era esperada e algo deve explicar a diminuição do sinal Cu (II) e o aumento do sinal do Cu (I). Uma análise das linhas Cu(I) revela que ambas possuem energia próximo a 11,5 eV. Assim, se a adição de N₂ aumenta a população de Ar^m, estas espécies devem induzir a diminuição das espécies Cu (II), aumentando desse modo a população de Cu (I), como já foi discutido anteriormente, isso ocorrendo em maior extensão a maiores distâncias da bobina de indução.

A razão Ni(II)221/Ni(I)232 nm tem perfil semelhante ao da razão Mg(II)/Mg(I). Para as razões Ni(II)231/Ni(II)232 nm e Pb(II)220/Pb(I)283 nm nenhuma conclusão pode ser tirada a respeito da adição do N₂, mas a energia de 11,80 eV (semelhante a Ar^m) da linha Pb (I) 283 nm explica o perfil incomum observado. Para a razão Pb(II)220/Pb(I)217 nm a maior robustez é observada próximo à bobina de indução no Ar-N₂-ICP.

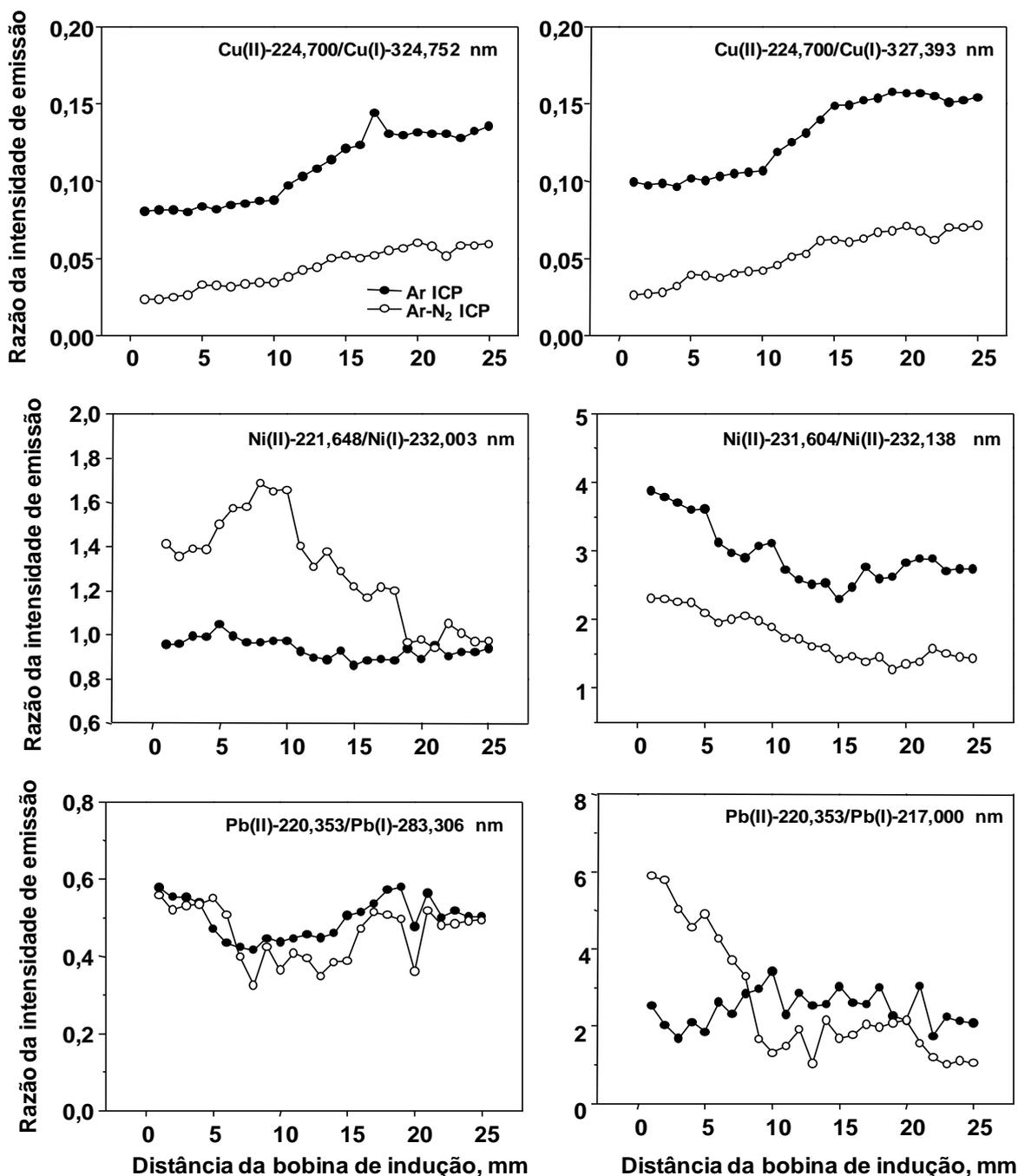


Figura 9. Razão íon/átomo para linhas de Cu, Ni e Pb, em Ar-ICP e Ar-N₂-ICP. Um sistema de nebulização pneumática com alta eficiência associado a uma membrana de dessolvatação (PN/DES-MD) foi utilizado para introduzir a solução no ICP.

Razões de linhas espectrais de Al, Ba, Co e Fe são apresentadas na Figura 10. O mesmo perfil é observado para as linhas Al (I) 396 e Al (I) 237, as quais não fornecem informação sobre o efeito do N₂, ou seja, ambos os níveis são excitados de forma semelhante nos dois plasmas envolvidos. Entretanto, é importante destacar que a linha Al (I) 237 possui energia de

11,22 eV (próxima de espécies Ar^m) e o perfil indica que diferentes mecanismos de excitação predominam a diferentes distâncias da bobina de indução. A razão $Ba(II)/Mn(II)$ é bem distinta para os dois tipos de plasma, revelando o grande efeito do N_2 próximo à bobina de indução. Por outro lado, as razões de emissão das linhas espectrais de Co e Fe, que são iônicas, com energia intermediária (13,07 eV a 13,70 eV), apresentam valores quase constantes. Isso significa que o N_2 não origina nenhuma espécie ou não induz qualquer mecanismo adicional de excitação para estes níveis energéticos.

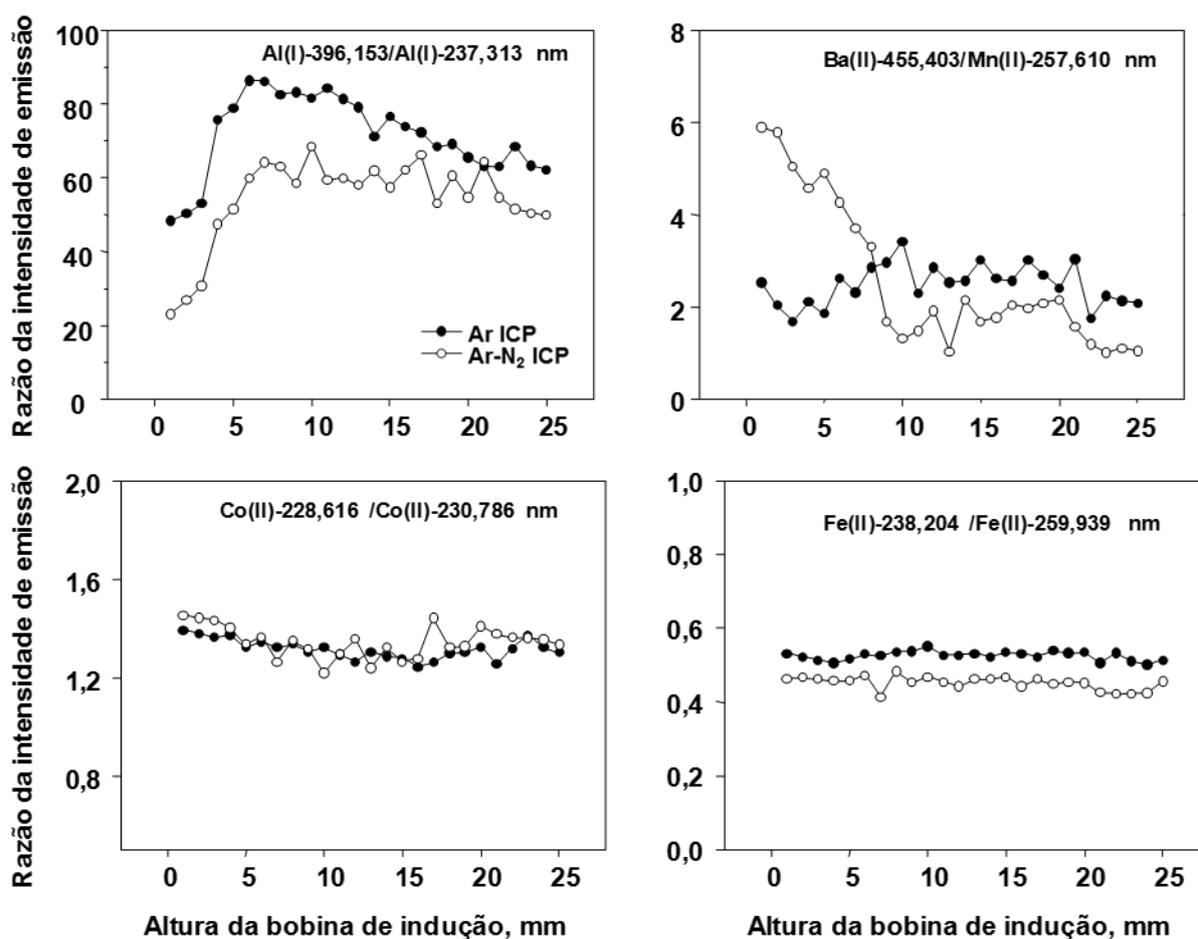


Figura 10. Razão íon/átomo para linhas de Al, Ba, Co e Fe em Ar-ICP e Ar-N₂-ICP. Um sistema de nebulização pneumática com alta eficiência associado a uma membrana dessolvadora (PN/DES-MD) foi utilizado para introduzir a solução no ICP.

Razões íon-átomo para Zn são ilustradas na Figura 11. É importante citar, mais uma vez, a energia das espécies envolvidas, Zn (II) 206: 15,40 eV e Zn (I) 213: 15,19 eV. O aumento relevante da razão $Zn(II)206/Zn(I)213$ em Ar-ICP é explicado pela semelhança de energia de

Zn (II): 15,40 eV; Zn (I): 15,19 eV e N_2^+ 15,6 eV. O impacto eletrônico é um mecanismo importante em zonas próximas à bobina de indução, pois os elétrons possuem energia cinética alta, entretanto a distâncias afastadas da bobina a energia cinética destes é diminuída e o impacto eletrônico passa a ser um mecanismo de menor intensidade. No caso do Zn, reações de transferência de carga devem predominar entre Zn (II) 213 (15,40 eV) e espécies de Ar^+ (15,75 eV) a distâncias maiores da bobina e isso justifica o aumento da razão $Zn(II)206/Zn(I)213$ a 20 mm da bobina de indução. Por outro lado, a adição de N_2 parece afetar todo o canal central do plasma, tornando abundantes as espécies Ar^+ e alterando a razão íon-átomo. Conclusões similares são obtidas com respeito ao perfil $Zn(II)202/Zn(I)213$, que também indica mecanismos de excitação semelhantes somente a 20 mm da bobina. Para a razão $Ga(II)294/Ga(I)417$, nenhuma conclusão pode ser tirada, pois estas espécies possuem energia de 10,3 e 9,0 eV respectivamente, ou seja, distante daquela de espécies de nitrogênio e argônio.

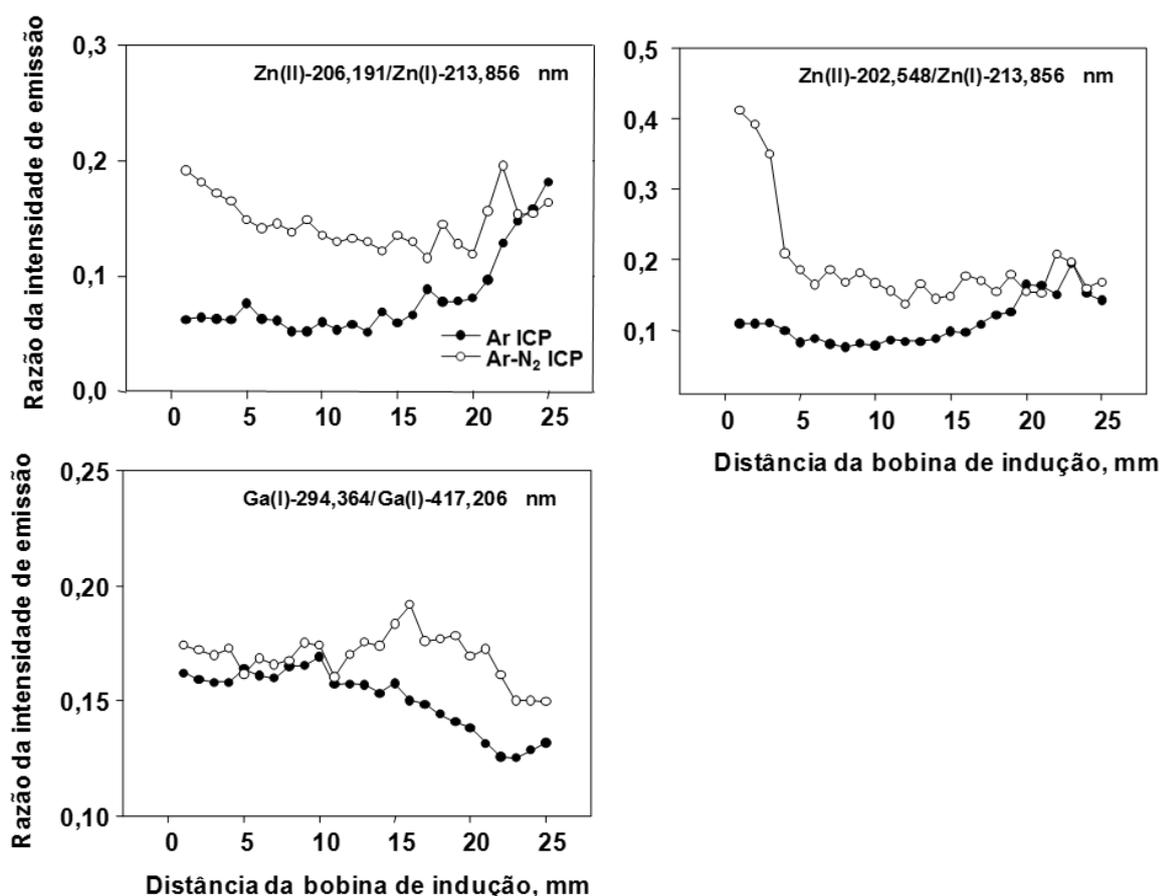


Figura 11. Razão íon/átomo para linhas de Zn e Ga em Ar-ICP e Ar-N₂-ICP. Um sistema de nebulização pneumática com dessolvatação foi usado para introduzir a solução.

5.2.4 Dependência espacial das reações de transferência de carga envolvendo Ar e espécies de nitrogênio

A partir dos sinais das linhas de emissão do Ar e das suas intensidades relativas no ICP é possível obter informações a respeito de reações de transferência de carga envolvendo espécies de nitrogênio e argônio. Para esta finalidade, os sinais de linhas de emissão do Ar (citadas na Tabela XIII) no plasma Ar-N₂-ICP foram apresentados em função da energia, cujos resultados são mostrados na Figura 12. Na Figura 12(a) três grupos distintos são observados: (i) o primeiro envolvendo N⁺ (o sinal aumenta em cerca de 3 vezes); (ii) o segundo, com aumento intermediário, relacionado com a inexatidão de energia (energia de defeito, que varia de ± 0,5 ou ± 1,0 eV) usada para avaliar a ocorrência das reações de transferência de carga no ICP e (iii) o terceiro envolvendo N₂⁺ (aumento próximo 1,5). Este resultado é consistente com o que é esperado estequiometricamente, relativo à dissociação de N₂. As reações de transferência de carga envolvendo Ar e N⁺ são, provavelmente, mais rápidas e o aumento do sinal do Ar é mais elevado em relação às reações que envolvem N₂⁺ e Ar. Isso ocorre porque N⁺ é uma espécie atômica. No caso de reações de transferência de carga envolvendo N₂⁺, provavelmente, duas etapas devem estar envolvidas na reação (transferência de carga e dissociação do N₂).

A dependência espacial das reações de transferência de carga entre espécies de nitrogênio (N⁺ ou N₂⁺) e argônio foi avaliada. Para isso, a intensidade de várias linhas de argônio foi computada a diferentes distâncias da bobina de indução (5, 10, 15, e 20 mm) no Ar-N₂-ICP. Segundo a Figura 12 (b), a dependência espacial das reações de transferência de carga para níveis de energia do Ar próximos a 14,5 eV (espécie N⁺) é menor. O aumento do sinal do argônio não mostra dependência em relação à altura da vista de observação, o que sugere que a velocidade da reação de transferência de carga é constante ao longo do canal central do ICP e não depende do tempo de interação nitrogênio-plasma. Estes resultados indicam que quanto maior o tempo de interação do N₂ no canal central, maior o aumento do sinal das linhas de emissão de argônio com energia mais alta. Isto significa que a interação entre Ar e nitrogênio aumenta ao longo do canal central do ICP, sugerindo um mecanismo de reação com duas etapas entre as espécies de N₂⁺ e Ar. Estes resultados evidenciam que as reações entre nitrogênio ionizado e argônio no ICP são espacialmente dependentes.

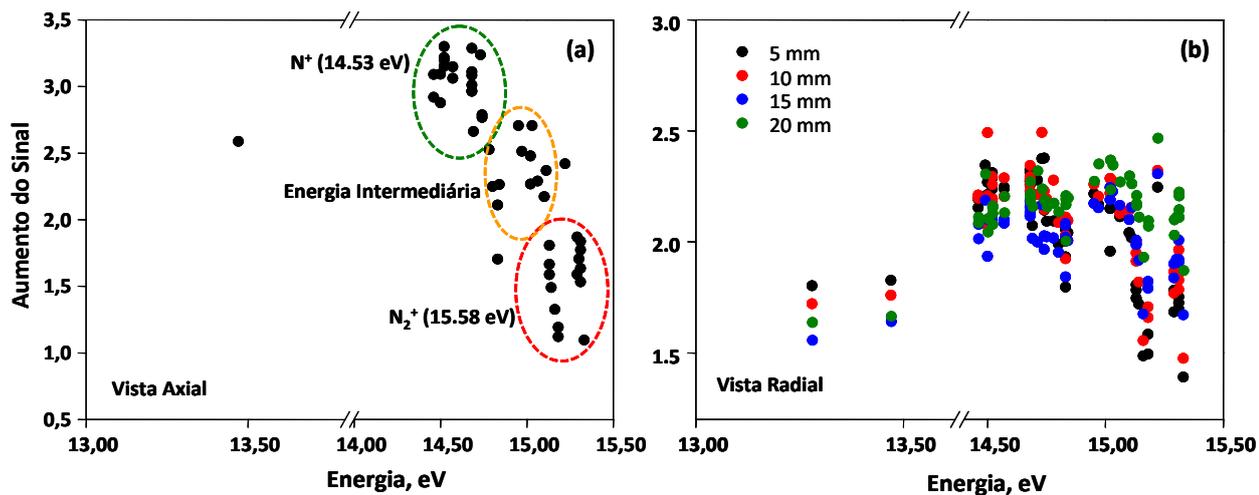


Figura 12. Efeito do N_2 sobre os sinais de linhas de emissão do Ar para vista axial do ICP em (a) e vista radial em (b) a diferentes distâncias da bobina de indução. As linhas de emissão e respectivas energias estão citadas na Tabela XIII.

Tabela XIII. Linhas de emissão do argônio e respectivos potenciais de excitação, as quais foram monitoradas para investigar reações de transferência de carga induzidas por N_2 .

Linha de emissão (nm)	Energia de excitação (eV)	Linha de emissão (nm)	Energia de excitação (eV)	Linha de emissão (nm)	Energia de excitação (eV)
Ar 549,588	15,33	Ar 383,470	15,06	Ar 433,535	14,68
Ar 614,544	15,31	Ar 355,433	15,03	Ar 434,518	14,68
Ar 610,564	15,31	Ar 720,698	15,02	Ar 433,357	14,68
Ar 573,952	15,31	Ar 356,768	15,02	Ar 418,190	14,68
Ar 557,254	15,31	Ar 660,485	14,97	Ar 404,443	14,68
Ar 516,229	15,30	Ar 605,937	14,95	Ar 394,900	14,68
Ar 629,688	15,29	Ar 731,172	14,84	Ar 451,075	14,57
Ar 518,775	15,29	Ar 743,533	14,83	Ar 419,834	14,57
Ar 364,986	15,22	Ar 710,748	14,83	Ar 426,630	14,52
Ar 588,859	15,18	Ar 703,025	14,83	Ar 427,220	14,52
Ar 545,165	15,18	Ar 641,631	14,83	Ar 415,861	14,52
Ar 621,250	15,16	Ar 748,433	14,80	Ar 416,420	14,52
Ar 604,323	15,14	Ar 735,328	14,78	Ar 430,012	14,50
Ar 630,766	15,13	Ar 737,212	14,75	Ar 419,073	14,50
Ar 603,213	15,13	Ar 789,108	14,74	Ar 420,069	14,49
Ar 555,870	15,13	Ar 675,283	14,74	Ar 470,232	14,46
Ar 560,673	15,11	Ar 425,938	14,73	Ar 425,120	14,46
Ar 565,070	15,10	Ar 687,129	14,71	Ar 667,728	13,47
Ar 383,470	15,06	Ar 693,767	14,69	Ar 714,704	13,28

5.2.5 Avaliação do efeito de matriz

Os efeitos induzidos pela água do mar que é uma matriz complexa⁹¹ e representativa, foram investigados, utilizando-se uma membrana de dessolvatação associada ao sistema PN/DES. À água do mar diluída 100 e 20 vezes foram adicionados Mg, Cd, Cr, Cu, In, Pb, Co, Fe, e Zn (Tabela XII) e linhas espectrais desses elementos, que abrangem uma ampla faixa de energia foram monitoradas. A água do mar concentrada não pôde ser analisada devido ao entupimento da membrana. O efeito de matriz é ilustrado na Figura 13, onde se observa que a concentração obtida para a maioria dos analitos na água do mar diluída 100 vezes é, em geral, menor no Ar-ICP do que no Ar-N₂-ICP. Por outro lado, o desvio padrão é mais elevado para o Ar-N₂-ICP devido ao ruído gerado pela adição de N₂ ao gás nebulizador. O efeito do N₂ é mais evidente quando a água do mar é diluída 20 vezes e perfis diferentes para o Ar-ICP e Ar-N₂-ICP podem ser claramente vistos. A concentração do analito encontrada por meio de Ar-N₂-ICP é próxima do valor esperado (1,0 mg L⁻¹) ou superior a este valor, mas menor do que o valor esperado para o Ar-ICP. Em um estudo anterior,⁸² maior supressão do sinal do analito foi observado para a água do mar diluída 20 e 100 vezes, mesmo na presença de N₂, quando o mesmo sistema de introdução de soluções de amostras no ICP foi utilizado, mas sem a membrana de dessolvatação. Assim, a remoção da matriz através da membrana e a adição de N₂ ao Ar-ICP reduzem os efeitos da matriz. No entanto, melhores resultados foram obtidos através da utilização de USN para a introdução da solução no ICP.⁸⁶ Neste caso, a recuperação de analitos na água do mar diluída 10 vezes foi cerca de 90 a 100% no Ar-N₂-ICP e de 80 a 100% no Ar-ICP. O melhor desempenho pode ser atribuído à qualidade do aerossol produzido por USN (pequenas gotículas são produzidas) e presença dos produtos de dissociação da água, considerando que um aerossol mais seco é produzido mediante PN/DES-MD.

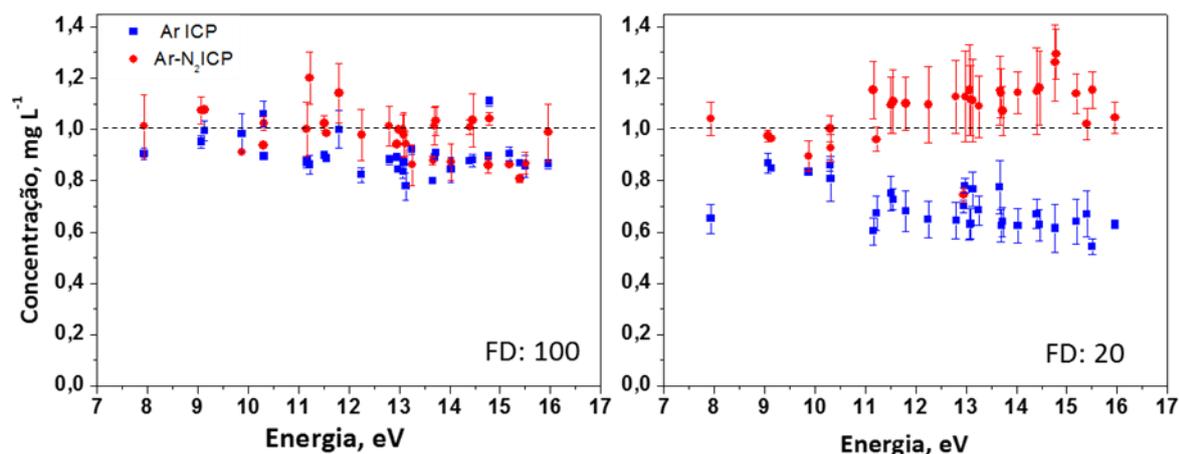


Figura 13. Efeito de matriz induzido pela água do mar quando a nebulização pneumática/dessolvatação do aerossol associada com membrana dessolvadora (PN/DES-MD) foi empregado como sistema de introdução da amostra no ICP. À água do mar diluída foi adicionado 1 mg L^{-1} dos analitos (Mg, Cd, Cr, Cu, In, Pb, Co, Fe, e Zn). A energia em eV corresponde às linhas espectrais monitoradas.

5.2.6 Sensibilidade, limites de detecção e precisão

A sensibilidade e os limites de detecção para Ar-ICP e Ar-N₂-ICP em função dos sistemas de introdução da amostra empregados são apresentados na Tabela XIV. Os LDs foram calculados de acordo com o critério 3s, onde s é o desvio padrão de dez medições consecutivas do analito na solução do branco (HNO₃ 5% (v/v)). De acordo com a Tabela XIV, foram obtidos limites de detecção de mesma ordem de grandeza para Ar-ICP e Ar-N₂-ICP, porém melhor sensibilidade foi obtida para Ar-N₂-ICP. Mesmo assim, os LDs foram semelhantes, porque o ruído aumentou com a adição de N₂.

Ao comparar os limites de detecção para PN/DES e PN/DES-MD, pode-se observar na Tabela XIV que os LDs estão no mesmo nível. Com o sistema PN/DES acoplado à membrana de dessolvatação, a precisão melhorou, mas a sensibilidade piorou. Isto pode ser uma consequência do efeito da água no ICP, considerando que as espécies provenientes da água, principalmente hidrogênio, oxigênio e radicais OH, melhoram a transferência de energia no ICP. Assim, a água presente em certa quantidade no plasma auxilia no aumento da sensibilidade. Além disso, o analito é, provavelmente, parcialmente retido na membrana microporosa, reduzindo o sinal de emissão do mesmo.

O efeito do aquecimento do aerossol sobre a eficiência de transporte do analito até o ICP também foi avaliado. Para isso, a câmara de nebulização foi aquecida a 140 °C ou mantida à temperatura ambiente (sem dessolvatação do aerossol). Mediante a razão dos coeficientes angulares das curvas de calibração (Tabela XIV) observa-se que o aumento do sinal é praticamente constante (3,4 a 5,4) e que a sensibilidade obtida foi melhor para PN/DES (dessolvatação do aerossol por aquecimento/resfriamento). Sem a dessolvatação do aerossol, a eficiência do transporte da amostra é 20 a 30% menor, pois uma quantidade menor de amostra é transportada até o ICP. Os resultados também mostram que a sensibilidade foi preservada quando N₂ foi adicionado ao Ar-ICP.

Tabela XIV. Sensibilidade e limite de detecção (LD) instrumental, em $\mu\text{g L}^{-1}$, utilizando-se nebulização pneumática com alta eficiência associada ou não à membrana de dessolvatação para introduzir a solução (HNO_3 5% v/v) no Ar-ICP ou Ar- N_2 -ICP. As medições foram realizadas mediante vista axial do plasma.

Analito	PN/DES-MD ^a				Ar- N_2 -ICP				
	Ar- N_2 -ICP		Ar-ICP		PN/DES ^b		PN ^c		
	Sensibilidade	LD	Sensibilidade	LD	Sensibilidade (a)	LD	Sensibilidade (b)	LD	Razão (a)/(b)
Pb(II) 220,353	2	0,63	19	0,19	26	0,40	5	0,22	5,2
Zn (II) 206,200	10	0,34	24	0,14	51	0,41	15	0,40	3,4
Cd(I) 228,802	224	0,44	609	0,10	955	0,12	211	0,13	4,5
Fe (II) 238,204	103	0,13	398	0,13	732	0,35	184	0,47	3,9
Cr (II) 267,716	54	0,36	192	0,10	375	0,28	95	0,21	3,9
Mn (II) 257,610	900	0,02	3079	0,02	4810	0,01	1387	0,10	3,4
Ni(II) 231,604	27	0,61	105	0,20	171	0,07	42	0,27	4,0
Co(II) 228,616	52	0,42	195	0,22	341	0,52	85	0,36	4,0
Cu (I) 327,393	2183	0,39	3027	0,10	3572	0,50	655	0,70	5,4
V (II) 292,464	124	0,18	382	0,10	617	0,21	147	0,31	4,2
Mo(II) 202,031	21	0,47	47	0,23	80	0,56	19	0,31	4,2

^a nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol e membrana dessolvadora; ^b: nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol; ^c nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol sem a etapa de aquecimento/resfriamento.

5.2.7 Avaliação da exatidão

O sistema de nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol acoplado com membrana dessolvadora foi utilizado na análise de diferentes materiais de referência certificados, com o intuito de se avaliar a exatidão. Os valores obtidos experimentalmente e os certificados estão resumidos na Tabela XV. O teste *t* de *Student* com 95% de confiança foi utilizado para verificar estatisticamente se os valores encontrados concordavam com os certificados, conforme indicado na Tabela XV. Resultados exatos foram obtidos para os diferentes materiais de referência certificados (folha de arbusto, acículas de pinus, fígado bovino e farinha de trigo) com poucas exceções, que podem ser atribuídas a concentrações baixas dos analitos na amostra. Apesar da remoção de água pela membrana ter contribuído para a redução da robustez do Ar-ICP, a adição de N₂ no ICP possibilitou que condições robustas fossem obtidas nas determinações dos elementos, diminuindo interferências de matriz e aumentando a exatidão dos resultados.

Tabela XV. Análise de amostras vegetais e biológicas certificadas mediante Ar-N₂-ICP. As concentrações são expressas em µg g⁻¹, a menos que outra unidade esteja especificada. Os valores entre parênteses são os resultados do teste t de Student (95%, t_{crítico}= 2,3534), utilizado para a média e desvio padrão de três determinações independentes (n = 3). A nebulização pneumática, com dessolvatação do aerossol associado à membrana dessolvatadora (PN/DES-MD) foi utilizada para introduzir a solução das amostras no ICP.

Elemento	Folha de arbusto		Acículas de pinus		Fígado Bovino		Farinha de trigo	
	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado
Pb	7,1 ± 1,1	7,3 ± 1,9 (0,18)	0,167	<0,19	0,0628 ± 0,001	<0,19	<0,020	<0,19
Zn	20,6 ± 2,2	20,7 ± 0,8 (0,21)	38	37,40 ± 0,55 (1,88)	181,1 ± 1,0	170,0 ± 9,0 (2,10)	11,6 ± 0,4	11,0 ± 0,4 (2,59)
Cd	0,14 ± 0,06	0,137 ± 0,011 (0,47)	0,233	0,240 ± 0,010 (1,21)	0,097 ± 0,001	0,107 ± 0,011 (1,57)	0,026 ± 0,002	< 0,10
Fe	1020 ± 67	917 ± 21 (8,49)	46	61,0 ± 0,2 (129)	197,94 ± 0,65	202 ± 6 (1,17)	14,1 ± 0,5	14,4 ± 0,8 (0,64)
Cr	2,3 ± 0,3	1,7 ± 0,9 (1,15)	0,3-0,5	0,31 ± 0,02 (7,79)	0,053 ± 0,014	< 0,10	-	< 0,10
Mn	58 ± 6	59 ± 2 (0,86)	488	476 ± 13 (1,59)	10,46 ± 0,47	11,28 ± 0,20 (7,10)	9,4 ± 0,9	9,2 ± 0,1 (3,46)
Ni	1,7 ± 0,4	1,4 ± 0,1 (5,19)	-	1,80 ± 0,10	0,0445 ± 0,0092	<0,20	-	<0,20
Co	0,39 ± 0,05	0,35 ± 0,08 (0,86)	0,061	<0,22	0,300 ± 0,018	0,405 ± 0,140 (1,29)	0,006	<0,22
Cu	5,2 ± 0,5	5,4 ± 0,4 (0,86)	2,8	2,80 ± 0,25 (0,0)	275,2 ± 4,6	210,0 ± 7,5 (15,05)	2,1 ± 0,2	2,1 ± 0,1 (0,0)
V	2,4 ± 0,3	<0,10	-	0,130 ± 0,003	0,00817 ± 0,00066	<0,10	0,011	<0,10
Mo	0,26 ± 0,04	0,28 ± 0,03 (1,15)	-	<0,23	3,30 ± 0,13	2,80 ± 0,15 (5,77)	0,48 ± 0,03	0,41 ± 0,02 (6,06)

6 CONCLUSÕES

Resultados mais exatos foram encontrados usando-se a USN para a introdução da solução da amostra no ICP, em comparação com a PN/DES e PN/DES-MD, na determinação de U, Th e Hf. Para obter resultados exatos, as linhas espectrais do U, Th e Hf foram cuidadosamente selecionadas, o que mostrou ser dependente da matriz da amostra e reagentes utilizados na preparação da amostra. Desse modo, a determinação direta (sem separação da matriz/pré-concentração do analito) de U, Th e Hf em amostras geológicas e ambientais foi possível mediante ICP OES com configuração axial do plasma.

De maneira geral, o uso de HF é obrigatório para a obtenção de resultados exatos na determinação de elementos em amostras geológicas. No caso do Hf, água régia deve ser adicionada à amostra, tendo-se em vista que compostos insolúveis são gerados durante a decomposição da amostra na presença de HF.

Condições de plasma não-robustas foram obtidas quando uma membrana de dessolvatação foi associada com um sistema de nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol para a introdução da solução de amostra no ICP, demonstrando o efeito benéfico da água. No entanto, a robustez foi recuperada ou foi ainda melhor quando uma pequena vazão de N₂ foi adicionada ao Ar-ICP através do gás nebulizador.

Perfis de emissão de íon/átomo ou íon/íon obtidos em diferentes distâncias da bobina de indução sugerem que a baixa vazão de N₂ adicionada ao Ar-ICP induz a dissociação da água e os seus derivados, devido à melhoria da condutividade térmica a pequenas distâncias da bobina de indução (cerca de 5 e 10 mm), com pouco efeito a distâncias próximas a 20 mm. Os perfis também indicam que o nitrogênio molecular não existe a 20 mm de distância da bobina de indução e que espécies moleculares de água são completamente dissociadas nesta região.

A precisão melhorou com o uso da membrana de dessolvatação, mas a sensibilidade piorou, mantendo o limite de detecção instrumental no mesmo nível. A membrana de dessolvatação pode reter o analito, entretanto isso não comprometeria a exatidão, porque resultados exatos foram obtidos na análise de materiais de referência certificados. Os efeitos de matriz diminuíram quando a membrana de dessolvatação foi utilizada em conjunto com a adição de N₂ ao canal central do Ar-ICP.

7 REFERÊNCIAS

1. Becker, J.S.; *Trends Anal. Chem.* **2005**, 24, 243.
2. Todolí, J.L.; Mermet, J.M.; *Spectrochim. Acta B.* **2006**, 61, 239.
3. Fragnière, C.; Haldimann, M.; Eastgate, A.; Krähenbühl, U.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, 20, 626.
4. Pozebon, D.; Dressler, V.L.; Becker, J. S.; Matusch, A.; Zoriy, M.; Becker, J. S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 1281.
5. Dressler, V.L.; Pozebon, D.; Mesko, M.F.; Matusch, A.; Kumtabtim, U.; Wu, B.; Becker, J. S.; *Talanta.* **2010**, 82, 1770.
6. Kruger, P.C.; Schell, L.M.; Stark, A.D.; Parsons, P.J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, 25, 1298.
7. Bentlin, F.R.S.; dos Santos, C.M.M.; Flores, E.M.M.; Pozebon, D.; *Anal. Chim. Acta.* **2012**, 710, 33.
8. Dressler, V.L.; Pozebon, D.; Matusch, A.; Becker, J. S.; *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, 266, 25.
9. Depoi, F.S.; de Oliveira, T.C.; de Moraes, D.P.; Pozebon, D.; *Anal. Method.* **2012**, 4, 89.
10. Martins, C.; Scheffler, G. L.; Pozebon, D.; *Anal. Method.* **2016**, 8, 504.
11. Houk, R.S.; Winge, R.K.; Chen, X.S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 1139.
12. Hobbs, S.E.; Olesik, J.W.; *Anal. Chem.* **1992**, 64, 274.
13. Todoli, J. L.; Mermet, J. M.; *Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry*; Elsevier, **2008**.
14. Bentlin, F. R. S.; Pozebon, D.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 626.
15. Olesik, J.W.; Smith, L.J.; Williamsen, E.J.; *Anal. Chem.* **1989**, 61, 2002.
16. Olesik, J.W.; Fister, J.C.; *Spectrochim. Acta B.* **1991**, 46, 851.
17. Fister, J.C.; Olesik, J.W.; *Spectrochim. Acta B.* **1991**, 46,869.
18. Botto, R.I.; Zhu, J.J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, 9, 905.
19. Tao,H. e Miyazaki,A.;*J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, 10, 1.

20. McLaren, J.W.; Lam, J.W.; Gustavsson, A.; *Spectrochim. Acta B*. **1990**, 45, 1091.
21. Fitzgerald, N.; Tyson, J.F.; Leighty, D.A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, 13, 13.
22. Walters, P.E.; Barnardt, C.A.; *Spectrochim. Acta B*. **1988**, 43, 325.
23. Caughlin, B.L.; Blades, M.W.; *Spectrochim. Acta B*, **1987**, 42, 352.
24. Long, S.E.; Browner, R.F.; *Spectrochim. Acta B*, **1988**, 43, 1461.
25. Peters, G.R.; Beauchemin, D.; *Spectrochim. Acta B*, **1993**, 48, 1481.
26. Aliaga-Campuzano, M. P.; Bernal, J.P.; Briceño-Prieto, S. B.; Pérez-Arvizu, O.; Lounejeva, E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2013**, 28, 1102.
27. Chung, C.; Brenner, I.; You, C.; *Spectrochim. Acta B*. **2009**, 64, 849.
28. Gustavsson, A.; *Spectrochim. Acta B*. **1988**, 43, 917.
29. Backstrom, K.; Gustavsson, A.; Hietala, P.; *Spectrochim. Acta B*. **1989**, 44, 1041.
30. Corns, W.T.; Ebdon, L.; Hill, S.J.; Stockwell, P.B.; *Analyst*. **1992**, 117, 717.
31. Brenner, I.B.; Zhu, J.; Zander, A.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 335, 774.
32. Canals, A.; Gras, L.; Contreras, H.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 219.
33. Lee, J. S.; Lim, H. B.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, 20, 1040.
34. Rocha, M. S.; Mesko, M. F.; Silva, F. F.; Sena, R. C.; Quaresma, M. C. B.; Araujo, T. O.; Reis, L. A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 456.
35. Ohata, M.; Takaku, Y.; Inagaki, K.; Hioki, A.; Chiba, K.; *Anal. Sci.* **2009**, 25, 161.
36. Scheffler, G. L.; Pozebon, D.; *Anal. ChimActa*. **2013**, 789, 33.
37. Scheffler, G. L.; Pozebon, D.; *Anal. Method.* **2014**, 6, 6170.
38. Scheffler, G. L.; Dressler, V. L.; Pozebon, D.; *Food Anal. Methods*, **2014**, 7, 1415.
39. Uchida, T.; Isoyama, H.; Oda H.; Wada, H.; *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 283, 881.
40. Dean, J. R.; *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*. Wiley, **2005**.
41. Walters, P. E.; Barnardt, C. A.; *Spectrochim. Acta B*, **1988**, 438, 325.
42. Tarr, M. A.; Zhu, G.; Browner, R. F.; *Appl. Spectrosc.* **1991**, 45, 1424.
43. Castellano, T. M.; Vela, N. P.; Caruso, J. A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, 7, 807.

44. S anches, R.; Todolí, J. L.; Lienemann, C. P.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta B.* **2013**, 88, 104.
45. Krug, F. J.; *Métodos de preparo de amostras - Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*; CENA/USP: Piracicaba, **2008**.
46. Djingova, R.; Ivanova, J.; *Talanta.* **2002**, 821, 57.
47. Ivanova, J.; Djingova, R.; Korhanmer, S.; Market, B.; *Talanta*, **2001**, 54, 567.
48. Jain, V. K.; Pandya, R. A.; Pillai, S. G.; Shrivastav, P. S.; *Talanta*, **2006**, 70, 257.
49. Fujino, O.; Umetani, S.; Uenoa, E.; Shigeta, K.; Matsuda, T.; *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 420, 65.
50. Yousefi, S. R.; Ahmadi, S. J.; Shemirani, F.; Jamali, M. R.; Salavati-Niasari, M.; *Talanta.* **2009**, 80, 212.
51. Shariati, S.; Yamini, Y.; Zanjani, M. K.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 156, 583.
52. Ghazi, A. A.; Qamar, S.; Atta, M. A.; *Spectrochim. Acta B.* **1994**, 49, 527.
53. Fujino, O.; Umetani, S.; Matsui, M.; *Anal. Chim. Acta.* **1994**, 296, 63.
54. Daneshvar, G.; Jabbari, A.; Yamini, Y.; Paki, D.; *J. Anal. Chem.* **2009**, 64, 602.
55. Aydin, F. A.; Soylak, M.; *Talanta*, **2007**, 72, 187.
56. Unsworth, E. R.; Cook, J. M.; Hill, S. J.; *Anal. Chim. Acta.* **2001**, 442, 141.
57. Britsom, G. V.; Slowikowski, B.; Bickel, M.; *Sci. Total Environ.* **1995**, 173, 83.
58. Sabarudin, A.; Noguchi, O.; Oshima, M.; Higuchi, K.; Motomizu, S.; *Microchim. Acta.* **2007**, 159, 341.
59. Kamata, E.; Nakashima, R.; Furukawa, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, 2, 321.
60. Zaror, O. A.; Juarez, R. S.; Zeiller, E.; Zeisler, R.; *Fresenius. J. Anal. Chem.* **1996**, 355, 694.
61. Bahramifar, N.; Yamini, Y.; *Anal. Chim. Acta.* **2005**, 540, 325.
62. Ayranov, M.; Cobos, J.; Popa, K.; Rondinella, V. V.; *J. Rare Earths.* **2009**, 27, 123.
63. Jamali, M. R.; Assadi, Y.; Shemirani, F.; Hosseini, M. R. M.; Kozani, R. R.; Masteri-Farahaniand, M.; Salavati-Niasari, M.; *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 579, 68.

64. Santos, J. S.; Teixeira, L. S. G.; Araújo, R. G. O.; Fernandes, A. P.; Korn, M.G. A.; Ferreira, S. L.C.; *Microchem. J.* **2011**, 97, 113.
65. Boulyga, C. S. F.; Matusевич, J. L.; Mironov, V. P.; Kudrjashov, V. P.; Halicz, L.; Segal, I.; McLean, J. A.; Montaser, A.; Becker, J. S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 958.
66. Wieser, M. E.; Buhl D.; Boumanand, C.; Schwieters, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 844.
67. D'Ilio, S.; Violante, N.; Caimi, S.; Di Gregorio, M.; Petrucciand, F.; Senofonte, O.; *Anal. Chim. Acta.* **2006**, 573, 432.
68. Sharp, B.L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, 3, 613.
69. Sharp, B.L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, 3, 939.
70. Mora, J.; Maestre, S.; Hernandis, V.; Todolí, J. L.; *Trends Anal. Chem.* **2003**, 22, 123.
71. Gustavsson, A.; Hietala, P.; *Spectrochim. Acta B.* **1990**, 45, 1103.
72. Novotny, I.; Farinas, J.C.; Jia-liang, W.; Poussel, E.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta B.* **1996**, 51, 1517.
73. Nixon, D.E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, 5, 531.
74. Caughlin, B.L.; Blades, M.W.; *Spectrochim. Acta B.* **1984**, 39, 1538.
75. Mermet, J.M.; *Spectrochim. Acta B.* **1989**, 44, 1109.
76. Mermet, J.M.; *Anal. Chim. Acta.* **1991**, 250, 85.
77. Matousek, J.P.; Mermet, J.M.; *Spectrochim. Acta B.* **1993**, 48, 835.
78. Fernandez, A.; Murillo, M.; Carrion, N.; Mermet, J.M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, 9, 217.
79. Veen, E. H.V.; de Loos-Vollebregt, M.T.C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 831.
80. Houk, R.S.; Montaser, A.; Fassel, V.A.; *Appl. Spectrosc.* **1983**, 37, 425.
81. Chan, G.C.Y.; Hieftje, G. M.; *Spectrochim. Acta B.* **2007**, 62, 196.
82. Scheffler, G.L.; Pozebon, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, 30, 468.
83. L'Annunziata, M. F.; *Handbook of Radioactivity Analysis*; Third Edition, Academic Press, **2012**.
84. Sert, S.; *Appl. Spectrosc.* **2013**, 67, 731.
85. Grotti, M.; Lagomarsino, C.; Mermet, J. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, 21, 963.

86. Scheffler, G.L.; Pozebon, D.; *Spectrochim. Acta B.* **2015**, 113, 84.
87. Mermet, J.M.; *C.R. Acad. Sci. B.* **1975**, 281, 273.
88. Nojiri, Y.; Tanabe, K.; Uchida, H.; Haraguchi, H.; Fuwa, K.; Winefordner, J. D.; *Spectrochim. Acta B.* **1983**, 38, 61.
89. Blades, M.W.; Hieftje, G.M.; *Spectrochim. Acta B.* **1983**, 37, 191.
90. Sesí, N.N.; MacKenzie, A.; Shanks, K. E.; Yang, P.; Hieftje, G.M.; *Spectrochim. Acta B*, **1994**, 49, 1259.
91. Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Curtius, A. J.; *At. Spectrosc.* **1998**, 19, 80.