

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA MICRONEBULIZAÇÃO
NA REDUÇÃO DA POPULAÇÃO DE ÍONS POLIATÔMICOS
CONTENDO Ca, Cl, E S EM ESPECTROMETRIA DE MASSA
COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Graziela Salvador

Florianópolis - SC
2013

Graziela Salvador

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA MICRONEBULIZAÇÃO NA
REDUÇÃO DA POPULAÇÃO DE ÍONS POLIATÔMICOS
CONTENDO Ca, Cl, E S EM ESPECTROMETRIA DE MASSA
COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Dissertação de mestrado submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do
título de Mestre em Química.
Orientador: Prof. Dr. Daniel L. G.
Borges

Florianópolis - SC
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Salvador, Graziela

Avaliação da eficiência da micronebulização na redução da população de íons poliatômicos contendo Ca, Cl e S em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado / Graziela Salvador ; orientador, Daniel L. G. Borges - Florianópolis, SC, 2013.
78 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. 3. interferências poliatômicas. 4. sistema de introdução de amostra. I. L. G. Borges, Daniel. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Graziela Salvador

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA MICRONEBULIZAÇÃO NA
REDUÇÃO DA POPULAÇÃO DE ÍONS POLIATÔMICOS
CONTENDO Ca, Cl, E S EM ESPECTROMETRIA DE MASSA
COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 28 de fevereiro de 2013.

Prof. Almir Spinelli, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Daniel L. G. Borges, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a. Cristiane Luisa Jost, Dr.^a.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Giovanni Finolo Caramori, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Luciano Tormen, Dr.
Universidade Federal da Fronteira Sul

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Daniel L. G. Borges, meu orientador, e a professora Vera Lúcia A. Frescura, pela orientação, pela amizade e confiança em mim depositada;
- Aos professores membros da comissão examinadora deste trabalho;
- Aos amigos do lab 211, pela amizade, carinho e companheirismo;
- A todos amigos ;
- A CAPES por ter concedido a bolsa e pelo incentivo à pesquisa;
- Agradeço a Deus;
- E por fim, mas não com menor importância quero agradecer aos meus pais Neusa e Marcio, meus irmãos Greicy, Gerônimo e Gustavo, e meu namorado Thiago, que me apoiaram, me incentivaram e me sustentaram com muito amor durante essa etapa da minha vida.

RESUMO

Algumas matrizes que contêm concentrações elevadas de Ca, S e Cl podem promover interferências espectrais em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Sistemas de introdução de amostra são os principais componentes da técnica com potencial para lidar com a magnitude das interferências, e, se devidamente selecionados, podem diminuir estas interferências para níveis não detectáveis. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi o de avaliar um nebulizador de fluxo cruzado (CFN) acoplado a uma câmara nebulizadora de dupla passagem tipo *Scott* e um nebulizador microconcêntrico (MCN) acoplado a uma câmara ciclônica, para diminuir interferências espectrais causadas por Ca, S e Cl na análise por ICP-MS. Primeiramente, uma otimização para os parâmetros de vazão do gás nebulizador e potência de radiofrequência (RF) foi realizada visando uma intensidade máxima para os analitos e mínima para os íons poliatômicos de mesma razão m/z . O estudo das concentrações individuais de Ca, S e Cl e análise das amostras certificadas demonstraram que o CFN acoplado a uma câmara de nebulização tipo *Scott* proporcionou menor incidência de interferências espectrais de Ca, S e Cl do que o MCN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica para as razões m/z 75, 63, 59, 57, 60, 82, 88 e 51. No estudo do efeito da presença de Na sobre a intensificação destas interferências, foi observado que a adição de Na propiciou aumento nos sinais para íons poliatômicos para as razões m/z 51, 63 e 75 e diminuição do sinal para a razão m/z 82.

Palavras-chave: Interferências poliatômicas; Nebulizador microconcêntrico; Nebulizador de fluxo cruzado; Sistema de introdução da amostra.

ABSTRACT

Some matrices containing high concentrations of Ca, S and Cl may promote spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Sample introduction system is the principal component of the technique with potential to handle the magnitude of the interferences, and if properly selected, may decrease these interferences to not detected levels. In this context, the aim of this work is to evaluate a conventional cross flow nebulizer (CFN) coupled to a double pass *Scott* spray chamber and a micro concentric nebulizer (MCN) coupled to a cyclonic spray chamber, for decreasing spectral interferences caused by Ca, S and Cl in analysis by ICP-MS. First, an optimization for the parameters of nebulizer gas flow and RF power was carried out to a maximum intensity for the analytes and minimum for the same ratio polyatomic ion m/z . The study of the individual concentrations of Ca, S and Cl and analysis of samples showed that the CFN certified coupled to a mist chamber type *Scott* provided a lower incidence of spectral interferences from Ca, S and Cl coupled MCN than one mist chamber cyclonic for ratio m/z 75, 63, 59, 57, 60, 82, 88 and 51. To study the effect of the presence of Na over the intensification of these interferences, it was observed that the addition of Na time increased the signals for the ratio for polyatomic ions m/z 51, 63 and 75 and decreased the ratio of the signal to m/z 82.

Keywords: Polyatomic interfering; Microconcentric nebulizer; Cross flow nebulizer; Sample introduction system.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros operacionais do ICP-MS 20

Tabela 2. Programa do forno de micro-ondas utilizado para
digestão das amostras 22

Tabela 3. Potenciais interferentes poliatômicos de Ca, Cl, S e Na
em ICP-MS 24

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema de um instrumento de ICP-MS, onde são mostrados os possíveis sistemas de introdução de amostra no plasma (as linhas pontilhadas representam a amostras introduzida na forma vapor e a linha cheia na forma de aerossol). A figura mostra o ICP, composto pela tocha, bobina de radiofrequência (RF) e plasma, a interface, representada pelo cone de amostragem, região de expansão, cone *skimmer* e lente iônica; o sistema analisador de massa (quadrupolo) e por fim o sistema de detecção.²⁹ 4
- Figura 2.** Esquema de uma tocha de quartzo onde é gerado o plasma e da bobina RF no ICP-MS.³³ 5
- Figura 3.** Ilustração da região da região da interface e proximidades para o ICPMS Elan 6000.³⁷ 6
- Figura 4.** Esquema de um analisador de massas quadrupolar. A figura mostra também o movimento dos íons através do campo gerado entre as hastes.³¹ 8
- Figura 5.** Esquema de um nebulizador de fluxo cruzado (CFN).⁷⁵ 15
- Figura 6.** Nebulizador pneumático de fluxo concêntrico.¹³ 15
- Figura 7.** a) Esquema de um nebulizador microconcêntrico; b) Nebulizador microconcêntrico e aerossol produzido.⁴⁸ 17
- Figura 8.** Câmaras de nebulização. a) Câmara de dupla passagem e b)Câmara ciclônica.¹³ 18
- Figura 9.** Influência da vazão de nebulização em ICP-MS. a) variação do sinal relativo dos analitos utilizando soluções contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$; b) variação do sinal relativo dos interferentes utilizando soluções contendo 75 mg L^{-1} de Ca, Cl e S em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e c) variação da razão sinal dos analitos/ sinal dos interferentes para as razões m/z monitoradas, para o CFN acoplado a

uma câmara de nebulização tipo *Scott* como sistema de introdução de amostra, com a potência de RF fixada em 1100 W.....26

Figura 10. Influência da vazão de nebulização em ICP-MS. a) variação do sinal relativo dos analitos utilizando soluções contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$; b) variação do sinal relativo dos interferentes utilizando soluções contendo 75 mg L^{-1} de Ca, Cl e S em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e c) variação da razão sinal dos analitos/ sinal dos interferentes para as razões m/z monitoradas, para o MCN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica como sistema de introdução de amostra, com a potência de RF fixada em 1100 W.....29

Figura 11. Otimização da potência de RF em ICP-MS a) variação do sinal relativo dos analitos utilizando soluções contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$; b) variação do sinal relativo dos íons poliatômicos utilizando soluções contendo 75 mg L^{-1} de Ca, Cl e S em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e c) variação da razão sinal dos analitos/ sinal dos interferentes para as razões m/z monitoradas, para o CFN acoplado a uma câmara de nebulização tipo *Scott* como sistema de introdução de amostra, com a vazão do gás nebulizador fixada em $0,95 \text{ L min}^{-1}$31

Figura 12. Otimização da potência de RF em ICP-MS a) variação do sinal relativo dos analitos utilizando soluções contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$; b) variação do sinal relativo dos íons poliatômicos utilizando soluções contendo 75 mg L^{-1} de Ca, Cl e S em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e c) variação da razão sinal dos analitos/ sinal dos interferentes para as razões m/z monitoradas, para o MCN acoplado a uma câmara de nebulização tipo *Scott* como sistema de introdução de amostra, com a vazão do gás nebulizador fixada em $0,80 \text{ L min}^{-1}$33

Figura 13. Influência da concentração de Ca no sinal analítico para ^{88}Sr , ^{57}Fe , ^{60}Ni , ^{59}Co , ^{63}Cu e ^{75}As usando um CFN acoplado a uma câmara de nebulização tipo *Scott* e para MCN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, ambos acoplados a um ICP-MS modelo Elan 6000, $n = 3$; RSD <5%.....36

Figura 14. Influência da concentração de S no sinal analítico para os isótopos ^{51}V e ^{82}Se usando um CFN acoplado a uma câmara tipo *Scott* e

um MCN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, ambos acoplados a um ICP-MS modelo Elan 6000, n = 3; RSD <5%. 37

Figura 15. Influência da concentração de Cl no sinal analítico para os isótopos ⁷⁵As e ⁵¹V utilizando um CFN acoplado a uma câmara de nebulização tipo Scott e um MCN acoplado a uma câmara de pulverização ciclônica, ambos acoplados a um ICP-MS modelo Elan 6000, n = 3; RSD <5%. 38

Figura 16. Influência da concentração de Na no sinal analítico para os íons poliatômicos de Ca, Cl, e S com razões m/z 51, 57, 59, 60, 63, 75, 82, 88 usando um CFN acoplado a uma câmara tipo *Scott* e um MCN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, ambos acoplados a um ICP-MS modelo Elan 6000, n = 3; RSD <5%. 40

Figura 17. Concentrações obtidas dos analitos para a amostra certificada NIST 1577b (fígado bovino) variando a concentração de Ca, Cl e S de 0-100 para ambos os sistemas de introdução de amostra, acoplado a um ICP-MS modelo Elan 6000, n = 3 em um intervalo de confiança de 95% 42

Figura 18. Concentração dos analitos da amostra certificada 1643e (água) a concentração de elementos na Obteve SRM NIST 1643e (água) variando a concentração de Ca, Cl e S de 0-100 para ambos os sistemas de introdução de amostra, acoplado a um ICP-MS modelo Elan 6000, n = 3 em um intervalo de confiança de 95%. 43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFN – Nebulizador de fluxo cruzado;

ICP-MS - Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*);

ICP - Plasma indutivamente acoplado (do inglês *inductively coupled plasma*);

MCN - Nebulizador microconcêntrico;

m/z - Razão entre a massa e a carga de um íon;

NIST - *National Institute of Standards and Technology*;

RF – Radiofrequência;

u.m.a. – Unidade de massa atômica;

RSD – Desvio padrão relativo

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO	3
2.2 INTERFERÊNCIAS EM ICP-MS	9
2.2.1 Interferências não espectrais	9
2.2.2 Interferências espectrais	11
2.3 SISTEMAS PARA INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS	13
3 OBJETIVOS	19
3.1 OBJETIVO GERAL	19
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 INSTRUMENTAÇÃO	20
4.2 REAGENTES E AMOSTRAS	21
4.2.1 Preparo da amostra	22
4.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS	24
5.1.1 Otimização da vazão do gás nebulizador	25
5.1.2 Otimização da potência de RF	30
5.2 INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS	35
5.3 APLICAÇÃO ANALÍTICA	41
6 CONCLUSÃO	45
7 REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

A determinação de metais em alimentos, amostras geológicas, farmacêuticas e ambientais utilizando espectrometria de massas com plasma indutivamente (ICP-MS) é de grande interesse devido à capacidade de determinações multielementares, podendo ser determinados rotineiramente quase todos os elementos da tabela periódica em níveis que podem variar de pg g^{-1} a mg g^{-1} .¹⁻³

Apesar da técnica ser bastante eficiente, ela não está livre de problemas, sendo que, o maior deles é a suscetibilidade a interferências, que proporciona resultados inexatos. As interferências encontradas em ICP-MS podem ser divididas em espectrais e não espectrais.^{4,5} Combinações entre constituintes da amostra, do ar, do plasma e dos solventes podem ocasionar interferências espectrais por íons poliatômicos, sobrepondo-se a razão massa/carga (m/z) do analito sob investigação.⁴⁻⁶

Vários métodos têm sido utilizados para reduzir as interferências espectrais entre eles podemos destacar analisadores de massa de alta resolução,⁷ plasma a frio,^{8,9} equações de correção,⁶ celas de colisão ou de reação dinâmica,¹⁰ sistemas alternativos para a introdução de amostras, sistemas de dessolvatação¹¹ e a inserção de menores vazões de amostra no ICP.^{12,13}

Neste trabalho, foi adotado o uso de pequenas vazões de amostra com o intuito de reduzir interferências espectrais causadas por íons poliatômicos, considerando que a vazão de amostra e geometria dos nebulizadores está diretamente relacionada com o consumo da amostra, a formação do aerossol, e a eficiência do transporte.¹³ O uso de pequenas vazões de amostra melhora a eficiência do transporte da amostra e os limites de detecção,^{13,14} requer baixo volume de amostra,¹⁵ preserva a condição térmica do plasma¹⁶ e pode diminuir os efeitos de interferências tanto espectrais quanto não espectrais.¹³ No entanto, a utilização de vazões muito baixas de amostra usando os nebulizadores convencionais, com dimensões relativamente elevadas, causa uma redução, em até 100 vezes da massa introduzida. Nestes casos, o aerossol formado se deposita quase por completo na câmara de nebulização e, conseqüentemente, uma fração muito pequena do analito alcança o plasma.

Além disso, a operação destes sistemas em baixas vazões causaria instabilidade na nebulização e elevados efeitos de memória.¹²

Micronebulizadores são utilizados a fim de solucionar o problema do uso de pequenas vazões de amostra em nebulizadores convencionais, pois eles são capazes de gerar um aerossol estável e mais fino a vazões tão baixas quanto $1,0 \mu\text{L min}^{-1}$, promovendo a diminuição do risco de interferências e o aumento quanto à tolerância frente a matrizes contendo compostos orgânicos no ICP-MS.^{12,13,17}

Outro componente importante para o sistema de introdução de amostras é a câmara de nebulização, que tem como finalidade selecionar o aerossol gerado pelo nebulizador e permitir que apenas as gotas mais finas alcancem o plasma. As câmaras de nebulização atuam também na minimização dos pulsos que ocorrem pelo bombeamento das soluções pelas bombas peristálticas.^{13,18-20} A geometria da câmara de nebulização pode influenciar diretamente na eficiência de transporte e na qualidade do aerossol, reduzir o volume morto e diminuir os efeitos de interferências tanto espectrais como não espectrais.^{13,19,21} As câmaras de nebulização mais utilizadas são as de duplas passagem e ciclônica.²²

De acordo com o sistema de introdução de amostras selecionado, matrizes contendo Ca, S e Cl podem promover interferências espectrais por íons poliatômicos em espectrômetros de massa de baixa resolução. Estas interferências são especialmente críticas para isótopos ^{75}As , ^{63}Cu , ^{59}Co , ^{57}Fe , ^{60}Ni , ^{82}Se , ^{88}Sr e ^{51}V .^{1,21-23}

Neste contexto, a proposta deste trabalho é avaliar dois sistemas de introdução de amostras, nebulizador de fluxo cruzado convencional (CFN) acoplado a uma câmara de nebulização de dupla passagem ou *Scott* e um nebulizador microconcêntrico (MCN) acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, monitorando a formação de íons poliatômicos contendo átomos de Ca, Cl e S na análise por ICP-MS.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

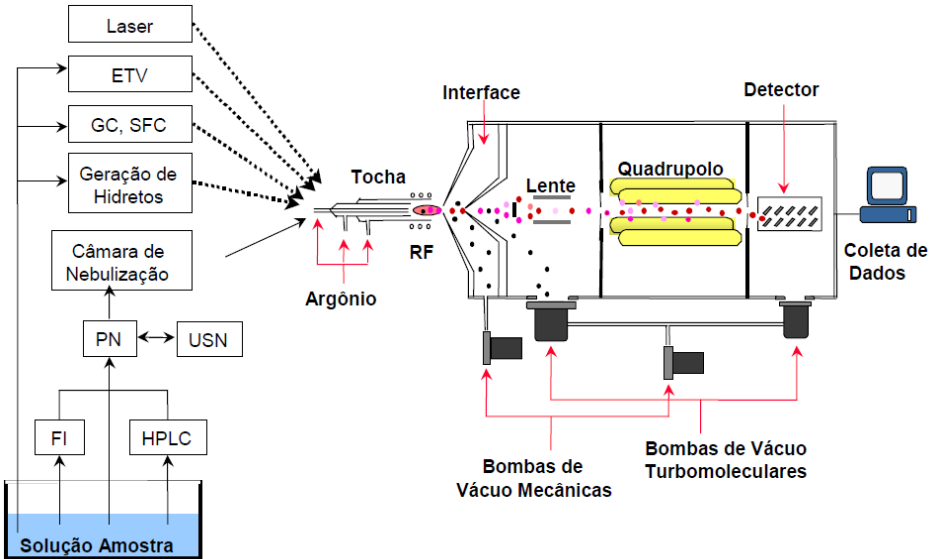
2.1. ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*) é considerada uma poderosa ferramenta para a determinação multielementar, aliada ainda à alta seletividade, sensibilidade e menores limites de detecção se comparado com outras técnicas analíticas. A técnica possui ainda, ampla faixa linear, além de ser uma técnica rápida e ter a capacidade de medir razões isotópicas.²⁵⁻²⁸

A técnica de ICP-MS se baseia na formação de íons por meio de uma fonte de plasma, da separação dos íons formados de acordo com a sua razão massa/carga (m/z) e posterior contagem dos mesmos. Nessa técnica, a sensibilidade para cada elemento é função, principalmente, do seu primeiro potencial de ionização.²⁷

Um ICP-MS é composto de cinco partes principais, sendo elas, um sistema de introdução de amostra, uma fonte de íons, interface, um analisador de massas, e um sistema de detecção de íons. A Figura 1 mostra um esquema do instrumento de ICP-MS.

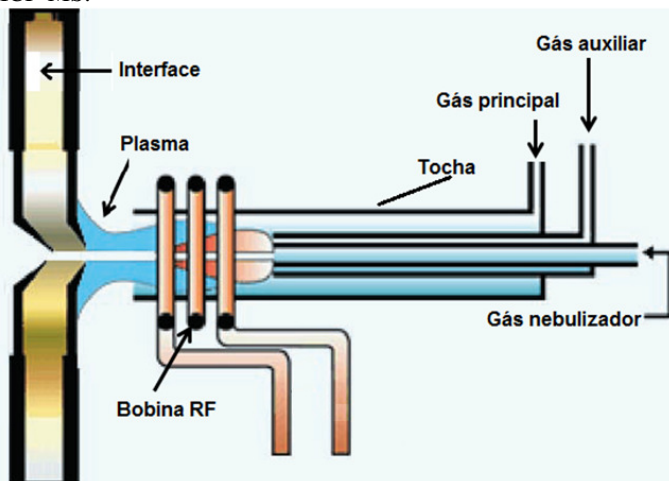
Figura 1: Esquema de um instrumento de ICP-MS, onde são mostrados os possíveis sistemas de introdução de amostra no plasma (as linhas pontilhadas representam a amostras introduzida na forma vapor e a linha cheia na forma de aerossol). A figura mostra o ICP, composto pela tocha, bobina de radiofrequência (RF) e plasma, a interface, representada pelo cone de amostragem, região de expansão, cone *skimmer* e lente iônica; o sistema analisador de massa (quadrupolo) e por fim o sistema de detecção.²⁹



A amostra pode ser introduzida no ICP por diferentes maneiras, por exemplo, utilizando nebulizadores pneumáticos (PN), ultrassônico (USN) ou através de métodos específicos como laser, forno de grafite, técnicas de separação, sistemas em fluxo e geração química de vapor.^{27,28}

É mais comum a introdução de amostras sob a forma líquida, pois apresenta vantagens quanto à homogeneidade, facilidade de manipulação e disposição de padrão para calibração. A forma convencional de introdução da amostra no plasma faz uso de um nebulizador e uma câmara de nebulização. A amostra é impulsionada por uma bomba peristáltica e entra em um nebulizador onde é transformada em um aerossol fino e segue, então, para a câmara de nebulização que separa as gotas maiores das menores. Em seguida, as gotas menores são carregadas por um fluxo de argônio (gás nebulizador) até o plasma.³⁰⁻³²

Figura 2. Esquema de uma tocha de quartzo onde é gerado o plasma e da bobina RF no ICP-MS.³³

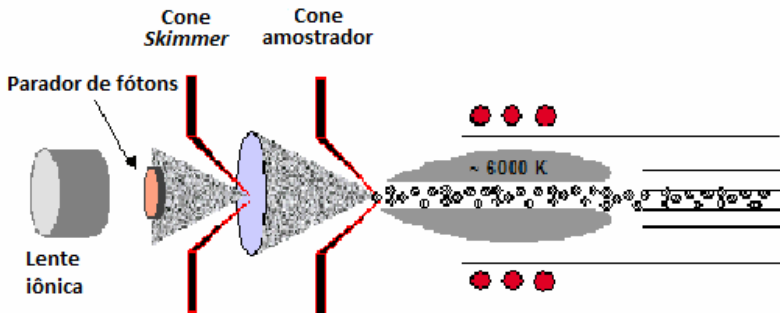


A tocha é adaptada a um gerador de radiofrequência de 27 ou 40 MHz, através de uma bobina metálica. A corrente de radiofrequência (RF) que circula através da bobina metálica, gera campos elétricos e magnéticos oscilantes, que produzem uma região de indução na porção posterior da tocha. A ionização do argônio (para formação do plasma) é iniciada por uma centelha proveniente de um filamento metálico, que fornece íons e elétrons livres, estes são influenciados pelo forte campo magnético gerado na bobina de radiofrequência (RF) ao final da tocha sendo acelerados, e sofrendo mudanças muito rápidas em suas trajetórias, de maneira que, as colisões dos elétrons e íons de argônio com átomos de argônio provocam a ionização contínua desses átomos, mantendo o plasma.³³

A ionização em fonte de plasma ocorre à pressão atmosférica, tendo o plasma energia de 15,7 eV. Sua temperatura pode exceder 10000 K, sendo que, em seu canal central a temperatura varia de 5000 a 7000 K.^{34,35} Devido à elevada energia do plasma, ao se introduzir a amostra no canal central do ICP ocorrem rapidamente os processos de dissociação, volatilização, dissociação e ionização. O plasma produz, predominantemente, íons positivos e, em pequena proporção, íons de dupla carga e íons moleculares.³⁶

Os íons produzidos no plasma à pressão atmosférica são direcionados para a interface devido à diferença de pressão. A interface é uma região na qual a pressão é de aproximadamente 10^{-3} a 10^{-4} Torr, sendo uma pressão que é intermediária a do plasma e a do analisador de massa.^{27,28} A principal função da interface é reduzir a pressão e a densidade do feixe, minimizando a perda de íons. O feixe iônico entra na interface através do orifício do cone amostrador, atingindo velocidades supersônicas. Nessa região, grande parte das partículas neutras e carregadas negativamente e também parte dos íons positivos são retirados do sistema pela bomba de vácuo. Os íons positivos passarão para a região de alto vácuo (10^{-6} Torr), através do orifício de um segundo cone, chamado *skimmer*, onde serão colimados por uma lente iônica e direcionados para o analisador de massa. Usualmente, na região entre o cone *skimmer* e a lente iônica, é colocado um parador de fótons (*foton stop*), que é uma barreira física de pequena dimensão com o objetivo de impedir a entrada de fótons no detector. A Figura 3 ilustra a região da tocha à lente iônica de um ICP-MS.^{27,28,37}

Figura 3. Ilustração da região da interface e proximidades para o ICP-MS Elan 6000.³⁷

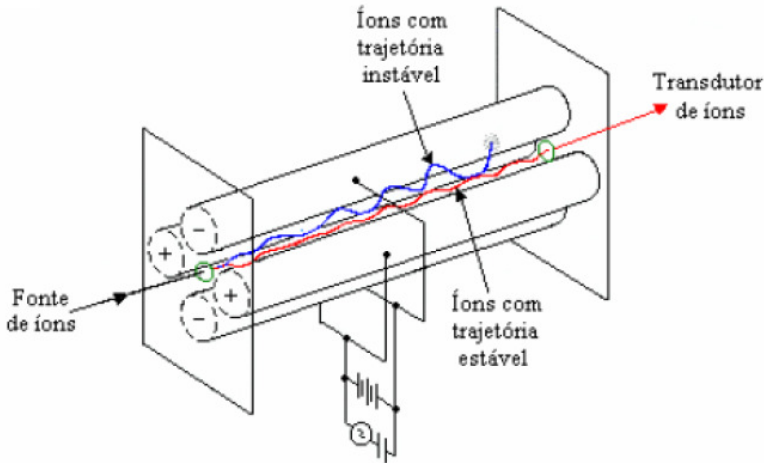


Após passar pela interface, há uma dispersão considerável dos íons, entretanto, na câmara de alto vácuo, os íons de carga positiva são colimados num feixe, acelerados e conduzidos ao analisador de massa por um conjunto de eletrodos chamados de lentes iônicas.

A trajetória dos íons através da lente iônica depende da energia cinética destes e das voltagens aplicadas. Na região da lente as partículas neutras são sugadas pelas bombas de vácuo, e eliminadas do sistema.^{27,28}

Os íons focalizados pela lente iônica são direcionados para o analisador de massa, que é a parte do espectrômetro na qual são definidas as características da determinação, tais como resolução, sensibilidade, faixa de massas, etc. Nesta região do instrumento, a pressão é muito baixa, de aproximadamente 10^{-6} Torr, sendo este vácuo mantido por bombas turbomoleculares. Na condução de partículas carregadas, a função do vácuo é evitar que estas colidam com outras partículas. O caminho livre médio de um íon é o espaço que este percorre antes de uma colisão e depende do vácuo. Existem diferentes analisadores de massa, embora todos tenham a mesma função, que é separar os íons em função da razão m/z . Dentre os espectrômetros de massa o mais utilizado é o quadrupolo (Figura 4), pois além de oferecer excelente sensibilidade, seletividade e rapidez, apresenta menor custo e tem tecnologia mais bem estabelecida. O quadrupolo é constituído de quatro hastes de metal suspensas equidistantes paralelas, com pares opostos conectados a fontes de corrente direta (DC) chamada componente U e corrente alternada em RF chamada componente V. A corrente direta tem potencial positivo em um par e negativo em outro. A RF tem potência de mesma amplitude nos dois pares, mas tem sinal oposto (fora de fase), isto é, em um par é positiva e em outro é negativa. Ao se aplicar voltagens de intensidade U e V, apenas íons de determinada m/z terão trajetória estável e chegarão à outra extremidade do quadrupolo, enquanto que íons de outras m/z são perdidos.^{27,28}

Figura 4. Esquema de um analisador de massas quadrupolar. A figura mostra também o movimento dos íons através do campo gerado entre as hastes.³¹



Apesar das vantagens do analisador de massas de quadrupolar, ele possui algumas limitações, como resolução insuficiente para distinguir íons com pequenas diferenças entre suas massas (em geral, 1 u.m.a.). Os analisadores de massa de alta resolução, como os que resultam da combinação de um setor eletrostático e um magnético também podem ser utilizados e, ICP-MS, embora estes instrumentos tenham um custo notoriamente superior se comparado aos instrumentos equipados com quadrupolos.^{3,14}

O feixe de íons que deixa o analisador de massa chega, por fim, ao detector, sendo que, o sistema de detecção de íons mais utilizado é o multiplicador de elétrons, que é constituído por diversos dínodos recobertos com um material semi-condutor. O detector é mantido em potencial negativo, atraindo então, íons positivos. Quando um íon incide na superfície do primeiro dínodo, ele provoca a liberação de elétrons, um segundo dínodo com potencial ligeiramente maior que o primeiro atrai os elétrons, que colidem na sua superfície liberando mais elétrons, e este efeito prossegue até uma adequada amplificação do sinal analítico, que é então processado por um computador.^{4,15}

Em ICP-MS, o sinal do analito é influenciado pelos parâmetros operacionais do instrumento, dentre eles, a potência de RF e a vazão do gás de nebulização. O ajuste destes parâmetros está diretamente ligado à eficiência de nebulização, de ionização e à distribuição espacial de íons no plasma e à região do plasma na qual os íons são coletados. Além disso, a presença da matriz da amostra também pode influenciar o sinal analítico.⁴

Desde as primeiras publicações que descreveram a fonte de plasma para a espectrometria de massa como uma técnica analítica viável para a determinação elementar a nível traço, um grande número delas detalhou os desenvolvimentos instrumentais e suas aplicações. Sabia-se que a técnica não seria livre de interferências, mesmo sendo o espectro de massa relativamente simples, e para alguns elementos as interferências podem ser particularmente severas.^{4,40,41}

2.2. INTERFERÊNCIAS EM ICP-MS

Embora o ICP-MS seja uma técnica muito eficiente na determinação de elementos traço, um dos seus maiores problemas é a suscetibilidade a interferências. Interferência é definida como algum efeito que faz com que o sinal do analito na solução da amostra seja diferente daquele obtido pela análise da solução de calibração, para uma mesma concentração do analito. As interferências encontradas em ICP-MS podem ser divididas em duas categorias: interferências espectrais e não espectrais.^{4,28}

2.2.1. Interferências não espectrais

As interferências não espectrais são caracterizadas pelo aumento ou diminuição do sinal analítico, resultando em uma mudança na inclinação da curva de calibração. Estas interferências promovem variações dos sinais devido a fatores que afetam o processo de transporte da amostra, a eficiência de produção de íons no plasma ou que alteram a extração e condução dos íons para o analisador de massa. Em qualquer etapa do processo podem ocorrer estas interferências, desde a introdução da amostra até a chegada dos analitos ao detector.^{4,27}

As interferências não espectrais geralmente incluem efeitos físicos, efeitos de transporte e efeitos gerais de supressão ou aumento de sinal.²⁶

Os efeitos físicos são ocasionados pela presença de sólidos dissolvidos ou em suspensão na solução da amostra, acarretando em possíveis formações de depósitos sobre os componentes do equipamento e prejudicando o processo de extração iônica. São mais críticos para menores concentrações dos analitos. Recomenda-se que, utilizando-se nebulização pneumática, a quantidade de sólidos dissolvidos seja no máximo 0,2% na solução da amostra, ou que se utilize uma forma alternativa de introdução de amostra.⁴³ Ao se utilizar a nebulização pneumática para a introdução de amostras no plasma com altos teores salinos, geralmente maiores que 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$, podem ser gerados depósitos que obstruem progressivamente o orifício do cone. Esta obstrução afeta consideravelmente a amostragem dos íons, mesmo empregando cones de amostragem com orifícios maiores que os convencionais, de cerca de 1 mm.²⁷

Já os efeitos de transporte são gerados pelas diferentes propriedades físicas das soluções de calibração e das soluções da amostra, tais como, viscosidade, tensão superficial e volatilidade, que podem interferir na introdução e ionização da amostra no plasma.^{26,28}

Os efeitos de supressão de sinal são causados por elementos facilmente ionizáveis em concentração relativamente alta na solução da amostra, que podem ocasionar supressão do sinal do analito, devido a uma possível redução na ionização do mesmo, com a justificativa de que a presença deste elemento facilmente ionizável modifica o equilíbrio e a população de elétrons no ICP^{44,45}, muito embora esta ainda seja uma hipótese contestada.⁴⁶⁻⁴⁹ Além disso, pode haver interferências resultantes do efeito espaço-carga, que ocorre após a extração do feixe iônico e a remoção dos elétrons, assim que os íons deixam o cone *skimmer* na interface. O resultado do efeito espaço-carga é a supressão do sinal dos elementos mais leves na presença dos mais pesados. Estes efeitos geralmente são mais pronunciados em concentrações elevadas de elementos de massa elevada, que são mais eficientemente transmitidos pela lente iônica ao analisador de massa do que os elementos mais leves. Em geral, o efeito é mais acentuado quando se aplica potenciais muito elevados na lente iônica.^{26, 31,50,51}

Os efeitos de aumento de sinal são, em geral, conhecidos como “efeito do carbono”, em casos nos quais na presença de carbono ocorre um aumento na sensibilidade de analitos com elevados potenciais de ionização. Este aumento na sensibilidade pode gerar uma interferência na análise de amostras contendo matéria orgânica quando são usadas soluções de calibração aquosas.^{52,53}

A minimização de interferências não espectrais pode ser alcançada adotando-se a diluição da amostra, porém esta decisão nem sempre é satisfatória, uma vez que resulta também na diluição do analito, que eventualmente será levado a concentrações menores que as detectáveis. Outras alternativas incluem a utilização de um padrão interno, adoção de técnicas alternativas de calibração (matrização, adição de analito ou diluição isotópica), separação analito-matriz ou mesmo o emprego de sistemas de introdução de amostras alternativos, embora todos estes processos tenham prós e contras.^{26,28,51,55-58}

2.2.2. Interferências espectrais

As interferências espectrais ocorrem quando há uma sobreposição espectral, de alguma espécie iônica com o analito, ou seja, qualquer espécie iônica que apresente razão m/z próxima a do analito e que não possa ser separada deste, poderá acarretar em uma interferência. Em equipamentos com analisador de massas quadrupolar as sobreposições dos sinais espectrais ocorrem quando as razões m/z dos íons diferem em menos de 1 u.m.a.. As alterações causadas por sobreposições espectrais, são as interferências mais abrangentes em ICP-MS.^{26,28,4,38}

Esse tipo de interferência pode ocorrer devido à sobreposição isobárica, íons poliatômicos, íons de óxidos refratários e íons de carga dupla.

A sobreposição isobárica ocorre quando outro elemento possui um isótopo de mesma massa nominal que o analito, o que faz com que não possam ser separados pelo analisador de massas em baixa resolução.²⁹

Os íons poliatômicos podem resultar da combinação de espécies no plasma ou da dissociação incompleta no ICP sendo largamente promovidos por componentes da matriz. Alguns elementos como H, O,

N, Cl, P, S, são mais críticos, pois são elementos comuns de solventes e matrizes de amostras, e mesmo do ar atmosférico.^{35,59,60}

Como exemplo de interferências poliatômicas que podem ocorrer, o $^{51}\text{V}^+$ (99,76% de abundância natural), pode ser determinado de forma errônea devido às interferências causadas pelo $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ e pelo $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$.

Os íons de óxidos refratários podem ocorrer tanto pela incompleta dissociação da matriz quanto por recombinação no plasma. O aumento na população dos íons óxidos, conseqüentemente, o seu efeito interferente, depende da natureza do ácido contido na solução a ser analisada, da composição da amostra, da geometria de extração, dos parâmetros de operação do plasma e do sistema de nebulização.^{27,35} A superfície do cone amostrador pode contribuir para a formação de óxidos, que devido à elevada temperatura, não podem ser formados no plasma. Assim, estima-se que a formação dos íons óxidos seja devida à colisão dos gases nos cones e às reações de condensação na região de expansão dos gases na interface, pois estas são regiões mais frias comparadas ao plasma.^{31,54}

A interferência por íons de carga dupla ocorre quando a razão m/z de determinado elemento (sendo $z = 2$), coincide com a razão m/z do analito. Os íons com carga dupla formam-se no plasma devido ao baixo potencial da segunda ionização de alguns elementos.^{26,27}

Tanto as interferências isobáricas quanto as interferências por íons poliatômicos já são bem conhecidas. Elas são informadas pelo *software* do equipamento, e podem ser contornadas pela escolha de um isótopo alternativo ou por equações de correção. A primeira alternativa não é aplicável para elementos monoisotópicos e, para outros elementos pode implicar em perda de sensibilidade, considerando-se a abundância natural relativa de cada isótopo do elemento.^{61,62}

Outras estratégias para a eliminação destas interferências em ICP-MS equipados com quadrupolo incluem o uso do plasma “frio” (operado a baixa potência de RF), equipamentos de alta resolução e utilização de células de colisão ou de reação dinâmica, ou correções utilizando branco, quando é possível simular a composição da amostra.^{6,48,49}

O uso de um plasma induzido com menor temperatura (plasma frio) é uma estratégia efetiva para minimizar interferências poliatômicas.

Contudo, somente é adequado para alguns processos de formação de íons moleculares e, por outro lado, pode gerar outros processos de interferência justamente pela menor temperatura de trabalho, o que leva à menor densidade eletrônica do plasma.^{8,9}

As interferências devidas a íons poliatômicos, óxidos e íons de dupla carga são normalmente controladas pela otimização das condições operacionais do equipamento de ICP-MS, como potência da radiofrequência do plasma e vazão do gás nebulizador. Em condições normais de trabalho (1000 – 1400 W de potência de RF e 0,8 – 1,0 L min⁻¹ de fluxo de gás de nebulização), algumas espécies poliatômicas formadas a partir do Ar e componentes da matriz e do solvente, como ³⁸ArH⁺, ⁴⁰Ar⁺ e ⁴⁰Ar¹⁶O⁺, podem ser geradas e afetar a determinação de K, Ca e Fe. Mas quando se usa condições de plasma frio (500 – 800 W de potência de RF e 1,5 – 1,8 L min⁻¹ de gás de nebulização), as condições de ionização são alteradas e a população de íons potencialmente interferentes é reduzida.^{21,57,58}

Interferências espectrais podem ser minimizadas a partir da escolha de um sistema de introdução de amostra apropriado.⁶¹

2.3. SISTEMAS PARA INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS

O objetivo principal dos sistemas de introdução de amostras é a inserção da máxima quantidade do analito no plasma, na forma mais adequada. O estado físico da amostra, a complexidade da matriz, a concentração do analito e dos concomitantes na amostra, a exatidão e a precisão requeridas, a quantidade de amostra disponível e os possíveis efeitos que podem ocorrer ao equipamento ao se introduzir a amostra, são alguns fatores que devem ser levados em consideração para a escolha de um sistema ideal de introdução de amostras.^{28,21} Além disso, a seleção do sistema ideal de introdução de amostras pode eliminar ou, ao menos, diminuir as interferências espectrais e não espectrais, diminuir os limites de detecção, aumentar a sensibilidade.⁶³⁻⁶⁶

Amostras líquidas constituem a forma convencional de introdução de amostras no ICP-MS, pois apresentam homogeneidade, facilidade de manipulação e disponibilidade de soluções de referência para calibração. O sistema típico de introdução de amostras líquidas consiste de uma bomba peristáltica, um nebulizador e uma câmara de nebulização. A amostra é bombeada até o nebulizador que transforma a amostra líquida em um aerossol fino. O aerossol chega à câmara

de nebulização que separa as gotas maiores das menores, sendo que, somente as menores gotas serão transportadas pelo fluxo de argônio até o plasma, onde o analito é ionizado.^{64,67}

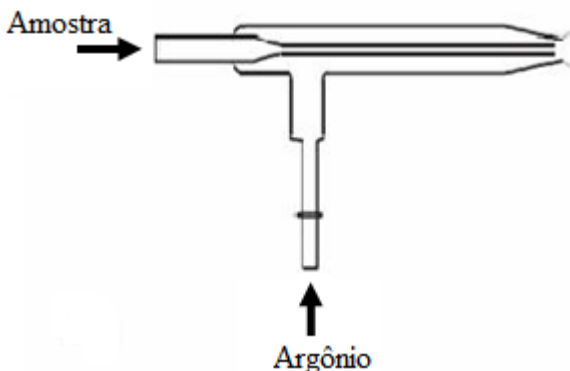
Os nebulizadores possuem uma variedade de configurações e os tipos empregados variam conforme a natureza da amostra e/ou pelo fato da solução conter sais, ácidos, sólidos em suspensão ou solventes orgânicos.⁶⁸ Cada tipo de solução pode possuir propriedades diferentes como viscosidade, tensão superficial, densidade e concentração de sólidos dissolvidos, necessitando-se de diferentes tipos de nebulizadores para se obter alta eficiência no transporte da amostra até o plasma. Essas propriedades físicas exercem influência na quantidade de aerossol que é transportada até o plasma e, conseqüentemente, sobre o sinal medido.⁶⁸

Os nebulizadores pneumáticos são os sistemas mais comuns para a introdução de soluções no plasma. São classificados de acordo com o tipo da geometria de interação do gás com o líquido.^{70,71} Nestes nebulizadores, a solução da amostra é aspirada por um tubo capilar com o auxílio de uma bomba peristáltica, então, a amostra entra em contato com um gás em alta velocidade que divide o líquido em pequenas gotas, que são separadas pela câmara de nebulização, a qual permite que somente gotículas com 2 a 10 μm de diâmetro cheguem ao plasma. O diâmetro médio das gotículas do aerossol introduzido no plasma é pequeno, permitindo uma eficiente vaporização e ionização dos analitos durante o tempo de residência no plasma (3 a 5 milissegundos). Em geral os nebulizadores pneumáticos são de fácil utilização, mas a eficiência no transporte do aerossol até o plasma é baixa (cerca de 2%), o que diminui a sensibilidade. Os nebulizadores pneumáticos mais utilizados em ICP-MS são o nebulizador de fluxo concêntrico e o de fluxo cruzado (*cross flow*).⁷²

No nebulizador de fluxo cruzado, a amostra é carregada através de um capilar por uma bomba peristáltica, e entra em contato com o gás de nebulização que flui em um capilar perpendicular ao que flui a amostra, conforme representado na Figura 5.¹³ A amostra líquida encontra o jato de gás em alta velocidade, que colide com a solução da amostra e a transforma em aerossol. O amplo diâmetro do orifício por onde passa o líquido e a longa distância entre o capilar da amostra e o gás de nebulização rendem ao nebulizador de fluxo cruzado a resistência a depósitos de sais, ou seja, esse nebulizador é menos susceptível a entupimentos em relação a outros nebulizadores pneumáticos, como por exemplo, o nebulizador concêntrico.^{21,73,74}

Figura 5. Esquema de um nebulizador de fluxo cruzado (CFN).⁷⁵

Nos nebulizadores pneumáticos de fluxo concêntrico (Figura 6), a amostra é carregada através do capilar central, devido à diferença de pressão causada pelo gás de nebulização ou através de uma bomba peristáltica, e entra em contato com o gás de nebulização paralelamente na extremidade do nebulizador, formando-se o aerossol. Quando comparado com o nebulizador de fluxo cruzado, o nebulizador pneumático de fluxo concêntrico apresenta maior eficiência de nebulização, o aerossol formado é mais homogêneo e, por operar em baixas vazões, permite menor consumo de reagentes e de amostra, e menor quantidade de resíduos é gerada.¹³

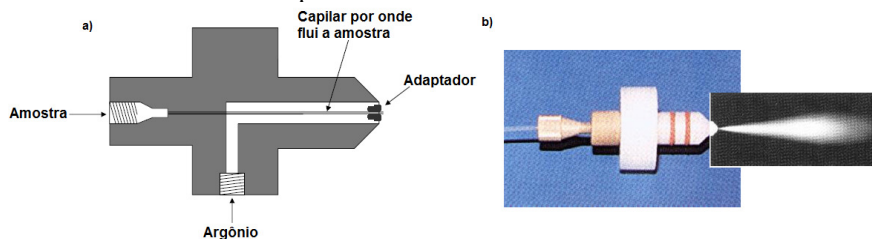
Figura 6. Nebulizador pneumático de fluxo concêntrico.¹³

Tanto os nebulizadores concêntricos quanto os de fluxo cruzado operam a vazões que variam de 0,4 a 2 mL min⁻¹, sendo que o

concêntricos geralmente operam com vazões menores. Para ambos, uma redução significativa da vazão da amostra causa uma redução da sensibilidade, pois nestes sistemas o aerossol formado se deposita quase por completo na câmara de nebulização e, conseqüentemente, uma fração muito pequena do analito alcança o plasma. Além disso, a operação destes sistemas em baixas vazões causa instabilidade no processo de nebulização e elevado efeito de memória. Porém, a utilização de sistemas de introdução da amostra que utilizam quantidades muito pequenas das mesmas se faz interessante, e neste contexto surgem os micronebulizadores, que operam com baixas vazões de líquidos e favorecem a formação de um aerossol fino e homogêneo, promovendo o baixo consumo de amostra. Atualmente, existem diversos modelos de micronebulizadores com diferentes propriedades.^{13,76}

Os micronebulizadores mais comuns são pneumáticos concêntricos, dentre eles há o nebulizador microconcêntrico (MCN), que é amplamente utilizado. O MCN é constituído de um capilar de poliamida com diâmetro interno de espessura muito pequena, em torno de 30 μm , adaptado a um corpo de plástico. A área da seção transversal da saída de gás é reduzida até a saída do nebulizador por meio de um adaptador de safira (Figura 7a), podendo ser facilmente conectado às câmaras de nebulização. Estas mudanças nas dimensões têm importantes implicações, entre elas: (i) saída do gás com elevada energia cinética; (ii) a área de contato entre líquido e gás é menor; (iii) o contato entre o líquido e o gás é mais eficiente na formação do aerossol; (iv) é formado um aerossol mais fino; (v) problemas com entupimento são mais frequentes e (vi) o efeito de memória é menor. Este nebulizador funciona a baixas vazões, entre 30 e 100 $\mu\text{L min}^{-1}$, e apresenta uma eficiência no transporte da solução maior que 50%, podendo chegar a 100% dependendo do tipo de solução. Na Figura 7 é apresentado um esquema de um nebulizador microconcêntrico e também o aerossol produzido por ele.^{13,29}

Figura 7. a) Esquema de um nebulizador microconcêntrico; b) Nebulizador microconcêntrico e aerossol produzido.⁴⁸

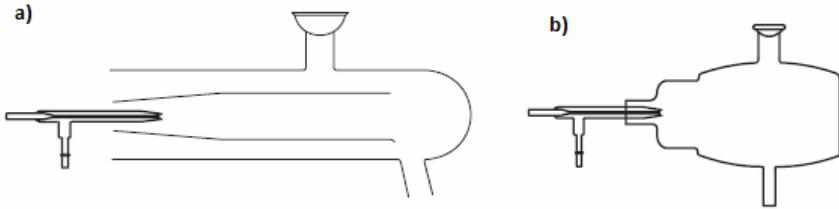


Este tipo de nebulizador é mais estável e preciso. O MCN também é altamente tolerante ao HF, e variações na concentração de ácidos não provocam variações significativas no sinal do analito. Porém, este nebulizador é mais sensível às variações de concentração de sais, e a precisão e desempenho variam para cada MCN, individualmente.^{13,29}

Outro componente importante no sistema de introdução de amostras é a câmara de nebulização, que tem a finalidade de evitar que gotículas de diâmetro elevado alcancem o ICP e provoquem sua extinção, funcionando como uma espécie de seletor de gotículas. Em termos gerais, as câmaras de nebulização promovem a redução da quantidade de aerossol que alcança o plasma, diminuição das turbulências associadas com o processo de geração do aerossol, equilíbrio térmico do aerossol e redução do tamanho das partículas. Todos estes efeitos sobre o aerossol são resultados de diversos fenômenos que ocorrem nas câmaras, entre eles a evaporação do solvente, nucleação das gotas, coagulação e perdas por impacto das gotas do aerossol.^{34,37}

As câmaras de nebulização mais comuns são as câmaras de dupla passagem e as câmaras ciclônicas, sendo estas, representadas na Figura 8.

Figura 8. Câmaras de nebulização. a) Câmara de dupla passagem e b) Câmara ciclônica.¹³



A amostra, ao ser introduzida na câmara de nebulização de dupla passagem ou Scott (Figura 8a), é forçada a mudar a sua direção em 180° para um segundo compartimento. As gotículas que não foram condensadas e drenadas são carreadas ao ICP.³⁵ Já na câmara ciclônica (Figura 8b), o aerossol adquire um movimento em espiral devido ao seu formato, provocando a condensação das gotículas maiores pela força centrífuga e contato com as paredes da câmara.³⁴ A geometria da câmara de nebulização é de crucial importância no desempenho das determinações em ICP-MS, podendo reduzir o volume morto, diminuir os efeitos de interferências tanto espectrais como não espectrais e possibilitar ou não a utilização de baixas vazões de amostra.¹³

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar dois sistemas de introdução de amostras, um nebulizador de fluxo cruzado (CFN) acoplado a uma câmara de nebulização de dupla passagem tipo Scott e um nebulizador microconcêntrico (MCN) acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, quanto à influência na formação de íons poliatômicos contendo S, Ca e Cl em ICP-MS.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência dos parâmetros instrumentais no sinal obtido para os íons poliatômicos, utilizando diferentes meios de introdução de amostra;
- Avaliar o efeito da introdução de Ca, Cl e S sobre o sinal dos analitos;
- Verificar o efeito causado pela adição de um elemento facilmente ionizável na população de íons poliatômicos com os diferentes sistemas de introdução de amostra;
- Avaliar o comportamento dos analitos nas amostras certificadas SRM 1577b (fígado bovino) e SRM 1643e (água natural) que já possuem concentrações razoáveis de Ca, Cl e S, e observar se há variações no sinal dos analitos com a adição de Ca, Cl e S;
- Verificar a exatidão do método.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. INSTRUMENTAÇÃO

Foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, modelo ELAN 6000 (Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, Toronto, Canadá). Os parâmetros instrumentais estão listados na Tabela 1. Argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de suporte para o plasma, carreador de aerossol e gás nebulizador.

Tabela 1: Parâmetros operacionais do ICP-MS.

Cone amostrador/ <i>skimmer</i>	Pt	
Modo <i>auto lens</i>	<i>on</i>	
Voltagem do detector	V	Pulso:1300 Analógico:-2925V
Vazão do gás principal		15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar		1.2 L min ⁻¹
Tempo morto		50 ns
<i>Dwell time</i>		50 ms
Varreduras por leitura		50
Leituras por replicata		1
Replicatas		3

O CFN acoplado a uma câmara de nebulização de dupla passagem tipo *Scott* (*Perkin-Elmer*) foi operado com uma bomba peristáltica (*Perkin-Elmer-Sciex*). Neste sistema, a amostra foi bombeada ao nebulizador a uma taxa de 1,3 mL min⁻¹. O nebulizador microconcêntrico modelo MCN-100 (*Cetac Technologies*, Omaha, EUA), acoplada a uma câmara de nebulização ciclônica, teve as amostras líquidas introduzidas por meio de uma bomba peristáltica modelo 7331-15 (*Ismatec*, Glattbrugg, Suíça) com uma vazão de 0,03 mL min⁻¹.

A potência de RF e a vazão de gás nebulizador serão indicadas na parte de resultados e discussões, pois estes parâmetros foram diferentes para cada nebulizador.

Para obtenção do ácido com alto grau de pureza foi usado um destilador de ácido de quartzo (Kurner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha), para purificação da água utilizou-se um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). E ainda, utilizou-se um forno microondas Ethos Plus (Milestone, Milão, Italia) para a digestão da amostra.

Para as determinações por ICP-MS, os isótopos monitorados dos analitos foram escolhidos de acordo com as abundâncias naturais e a possibilidade de interferências por íons poliatômicos que contenham S, Ca e Cl. Foram monitorados ^{75}As , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{57}Fe , ^{60}Ni , ^{88}Sr , ^{51}V .

4.2. REAGENTES E AMOSTRAS

Utilizou-se água destilada em um sistema Mili-Q a uma resistividade de 18,2 M Ω cm, ácido nítrico 65% m/m (Merck, Darmstadt, Alemanha) e ácido clorídrico 37% m/m (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), ambos bidestilados abaixo de seus pontos de ebulição em destilador de ácido de quartzo. Também foi utilizado peróxido de hidrogênio 40% (m/m) da (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil).

Foi utilizada uma solução padrão multielementar “*Standard solution 3*” (contendo 10 mg mL $^{-1}$ de Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Ce, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V e Zn), adquirida da (Perkin-Elmer-Sciex). Cério foi acrescentado as soluções a partir de solução estoque de 10 mg L $^{-1}$ preparada com o sal Ce(NO $_3$) $_3$.6H $_2$ O (SPEX, Edison, EUA).

Também foram utilizadas soluções monoelementares de Rh (Perkin-Elmer-Sciex), Na, Ca e S (SPEX), todas com concentração de 1 g L $^{-1}$ em 0,70 mol L $^{-1}$ de HNO $_3$ e uma solução de cloro com concentração de 1 g L $^{-1}$ preparada a partir do ácido clorídrico 37% m/m (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil).

Dois materiais de referência certificados foram analisados para verificação da exatidão do procedimento: fígado bovino (SRM 1577b) e água natural (SRM 1643e), ambos produzidos pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, Gaithersburg, EUA).

4.2.1. Preparo da amostra

Alíquotas de aproximadamente 300 mg da amostra certificada NIST 1577b foram pesadas e adicionadas 6 mL de HNO₃ bidestilado e 2 mL de H₂O₂ 30% m/m. A mistura foi levada ao forno microondas e submetida à programação descrita na Tabela 2.

Tabela 2. Programa do forno de micro-ondas utilizado para digestão das amostras.

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)
1	2	250
2	2	0
3	6	250
4	5	400
5	5	600

Após o procedimento de digestão, a amostra foi diluída para 30,0 mL com água deionizada.

4.3. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Os parâmetros operacionais de potência de RF e vazão do gás nebulizador foram otimizados individualmente para cada sistema de introdução de amostra.

A potência de RF e a vazão do gás nebulizador, também foram otimizados visando à máxima sensibilidade para os analitos e mínima para os interferentes. Para isso, foi utilizada uma solução que continha 10 µg L⁻¹ de As, Cu, Co, Fe, Ni, Sr e V e outra com 75 mg L⁻¹ de Ca, S, Cl ambas em HNO₃ 0,14 mol L⁻¹, para os dois sistemas de introdução de amostra.

Os estudos seguintes prosseguiram utilizando as condições ótimas de vazão do gás nebulizador e de potência de RF encontradas para as duas otimizações anteriormente citadas, para cada sistema de introdução de amostra.

A avaliação da presença de íons poliatômicos foi realizada utilizando soluções individuais com concentrações que variaram de 0 a 150 mg L⁻¹ de Ca, Cl e S em HNO₃ 0,14 mol L⁻¹. O estudo do efeito

de elementos facilmente ionizáveis, neste caso o Na, na intensidade de sinal para íons poliatômicos foi realizado utilizando soluções contendo Ca, S e Cl a 75 mg L^{-1} em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e variando a concentração de Na de 0 a 150 mg L^{-1} .

A quantificação dos analitos nas amostras foi realizada por meio de calibração externa, soluções contendo entre $1\text{-}150 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito. Uma alíquota de $0,4 \text{ mL}$ da amostra certificada NIST 1577b (fígado bovino) digerida e uma alíquota de $1,4 \text{ mL}$ da amostra certificada NIST 1643e (água) foram diluídas para 14 mL e cada amostra foi analisada sem adição dos potenciais interferentes e com a adição de $25, 50$ e 100 mg L^{-1} de Ca, S e Cl em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, para os dois sistemas de introdução de amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 mostra os íons poliatômicos provenientes dos elementos Ca, Cl e S que interferem nas determinações que requerem monitoramento dos isótopos ^{75}As , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{57}Fe , ^{60}Ni , ^{88}Sr , ^{51}V .

Tabela 3. Potenciais interferentes poliatômicos de Ca, Cl, S e Na em ICP-MS.

Isótopo	Abundância (%)	Interferentes Poliatômicos
^{75}As	100	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}_2^+$, $^{23}\text{Na}^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$
^{63}Cu	69,1	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ca}^+$, $^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{14}\text{N}^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}^+$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^+$
^{59}Co	100	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$, $^{36}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{40}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$
^{57}Fe	2,19	$^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
^{60}Ni	26,16	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
^{88}Sr	82,58	$^{44}\text{Ca}_2^+$, $^{43}\text{Ca}^{44}\text{Ca}^1\text{H}^+$
^{51}V	99,76	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$, $^{36}\text{S}^{15}\text{N}^+$, $^{33}\text{S}^{18}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}^{17}\text{O}^+$

5.1. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS

Como a população de íons poliatômicos é sabidamente dependente das condições do plasma e da região onde os íons são coletados no plasma, é importante à avaliação da potência de RF e da vazão do gás do nebulizador. Por isso, visando obter as condições instrumentais para menor intensidade de interferentes e maior sensibilidade com respeito ao sinal do analito, foram otimizadas a potência de RF e a vazão do gás nebulizador.

5.1.1. Otimização da vazão do gás nebulizador

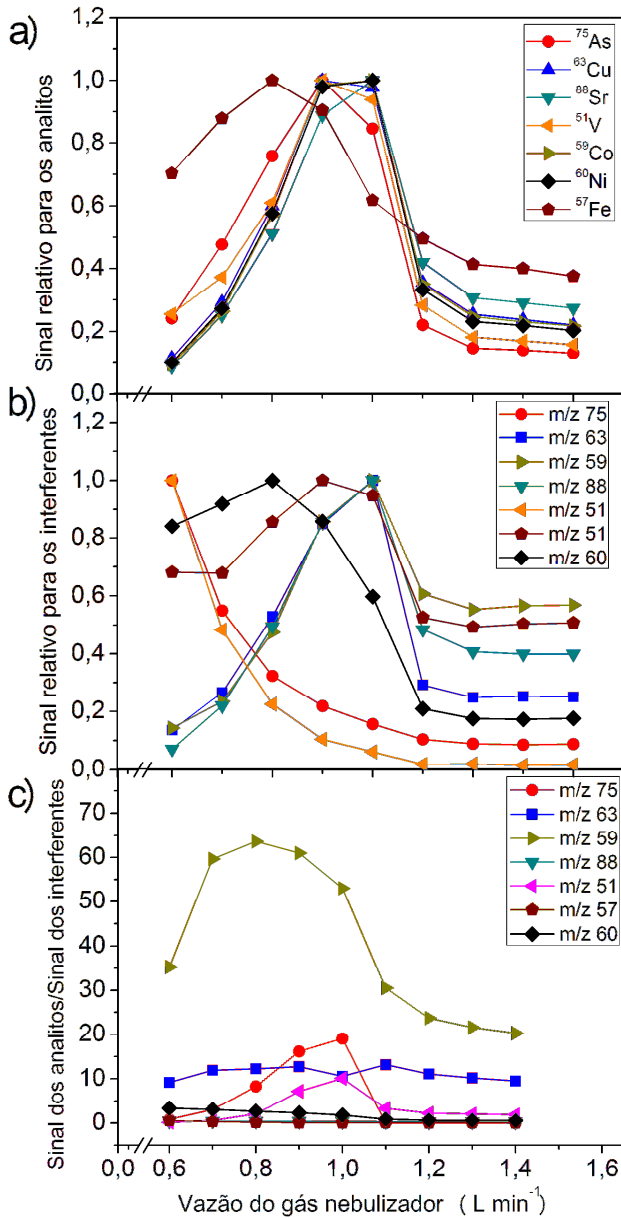
A nebulização e condução da amostra do nebulizador até o plasma é realizada por meio de um fluxo de gás inerte denominado gás de nebulização.

Em geral, o mesmo gás utilizado como suporte do plasma é utilizado como gás nebulizador, neste caso o Ar.^{27,28} Além de nebulizar a amostra e carregá-la ao ICP, a vazão de gás de nebulização está relacionada ao tempo de residência do analito no ICP e, conseqüentemente, à posição onde a dissociação e ionização das moléculas ocorrerão, influenciando na formação de íons moleculares e íons dupla carga, além de provocar o resfriamento do canal central do plasma.²⁷

As otimizações das vazões de gás de nebulização foram realizadas para cada sistema de nebulização e para as soluções contendo somente analitos visando a sua máxima sensibilidade, e também para uma solução contendo somente os precursores de possíveis interferentes (Ca, Cl e S), visando o sinal mínimo para os poliatômicos associados a estes átomos. As otimizações das vazões de gás nebulizador foram efetuadas fixando o valor da potência de RF em 1100 W.

A Figura 9 mostra o resultado da otimização da vazão do gás nebulizador e a influência que este exerce sobre o sinal analítico. O sinal analítico esta representado na forma de sinal relativo, ao maior valor para cada razão m/z.

Figura 9. Influência da vazão de nebulização em ICP-MS. a) variação do sinal relativo dos analitos utilizando soluções contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$; b) variação do sinal relativo dos interferentes utilizando soluções contendo 75 mg L^{-1} de Ca, Cl e S em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e c) variação da razão sinal dos analitos/ sinal dos interferentes para as razões m/z monitoradas, para o CFN acoplado a uma câmara de nebulização tipo *Scott* como sistema de introdução de amostra, com a potência de RF fixada em 1100 W.



É possível observar que para a maioria dos analitos a condição ótima da vazão de gás de nebulização fica entre 0,9 e 1 L min⁻¹. Nas baixas vazões do gás nebulizador, menos amostra é carregada ao plasma, logo, quantidades menores de íons são gerados e detectados, resultando em uma sensibilidade reduzida. Já o decréscimo na intensidade dos sinais dos isótopos medidos em vazões mais elevadas do gás nebulizador pode ser atribuído ao menor tempo de residência dos isótopos na zona de amostragem do plasma (efeito cinético). Além disso, vazões mais altas podem deslocar a zona de amostragem para regiões mais frias do plasma, que são mais sujeitas a interferências como, por exemplo, pela formação de óxidos dos analitos, alterando a razão m/z dos mesmos para 16 u.m.a acima de seu valor de m/z inicial, diminuindo a intensidade de sinal sobre a razão m/z inicial do analito apropriadamente dito.^{27,28,32}

A intensidade do sinal para o ⁵⁷Fe⁺ tem um comportamento singular, sendo o sinal mais alto para baixas vazões do gás nebulizador, quando comparada com a dos demais elementos. Isso pode ser o resultado da formação de espécies poliatômicas ou óxidos, que podem estar sendo recombinados próximos ao cone de amostragem. O ⁵⁷Fe é mais severamente afetado, uma vez que é pouco abundante (2,2%), e portanto possui contagens naturalmente menores que os demais isótopos monitorados. Assim, qualquer contribuição no sinal por íons poliatômicos pode causar uma variação significativa do sinal medido para o ⁵⁷Fe⁺.⁶¹

Além de verificar as melhores condições para obter a maior sensibilidade referente aos analitos, também é importante monitorar o comportamento dos interferentes e as condições ideais para se obter o menor efeito deles. Por isso, foi monitorado o comportamento dos íons poliatômicos frente às mudanças da vazão do gás nebulizador (Figura 9b) por meio do seu sinal relativo.

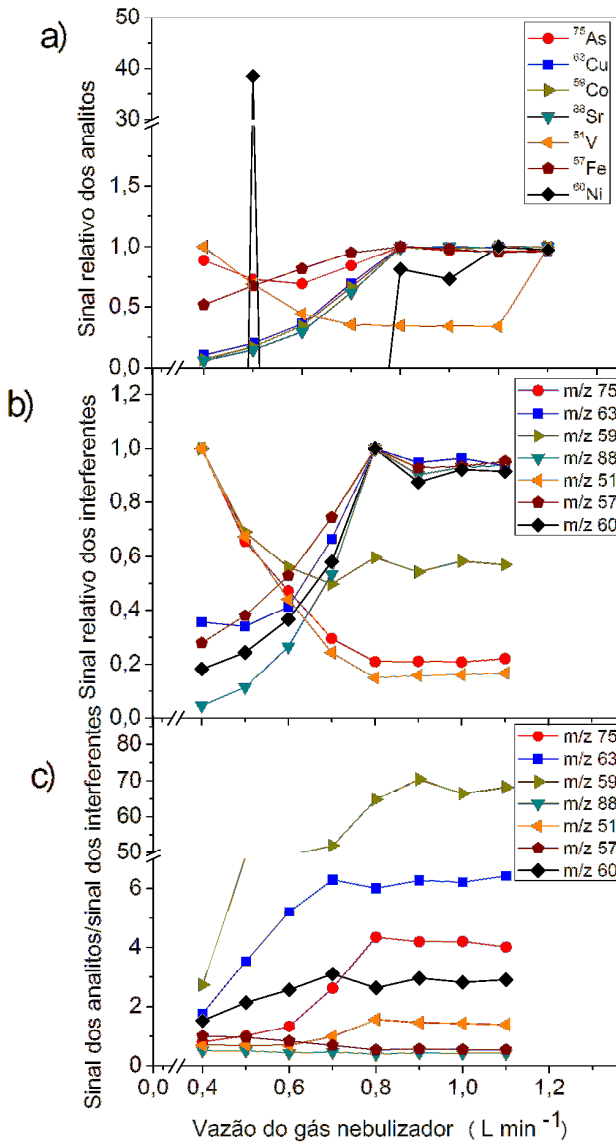
Observa-se que com exceção das razões m/z 51, 75 e 60, o restante apresentou comportamento semelhante ao da solução que continha somente analitos, sendo seu máximo para a vazão do gás nebulizador em torno de 1,0 L min⁻¹. O fato das razões m/z apresentarem uma queda no sinal com o aumento da vazão do gás nebulizador indica que estas espécies provavelmente são dependentes da formação de espécies reativas no plasma, pois com baixa vazão do gás nebulizador o tempo de residência das espécies no plasma aumenta, logo estas espécies ficam mais expostas à energia do plasma. Quando a vazão

aumenta, o tempo de exposição à energia do plasma é menor e a população destas espécies diminui. Para obter-se a melhor condição da vazão do gás nebulizador visando o sinal máximo para os analitos e mínimo para os interferentes, os valores absolutos do sinal dos analitos para cada vazão do gás nebulizador foi dividido pelo sinal absoluto obtido para os íons poliatômicos para cada razão m/z monitorada em cada vazão de gás nebulizador (Figura 9c).

O sinal dos analitos em relação ao sinal dos interferentes apresentou um aumento entre as vazões de gás de nebulização de 0,9 e 1,0 L min⁻¹ com exceção da razão m/z 57 que apresentou seu máximo em 0,6 L min⁻¹. Como condição compromisso, foi assumida como vazão ideal para o CFN uma vazão de gás nebulizador em 0,95 L min⁻¹, por prover uma maior sensibilidade para os analitos e menor intensidade referente aos íons poliatômicos formados por Ca, Cl e S.

A vazão de gás nebulizador também foi otimizada para o MCN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, com a potência de RF fixada em 1100 W. A Figura 10 mostra a variação do sinal relativo, que foi obtido dividido os sinais de cada razão m/z em diferentes vazões de gás nebulizador pelo maior sinal obtido em cada caso, em função da vazão de gás nebulizador.

Figura 10. Influência da vazão de nebulização em ICP-MS. a) variação do sinal relativo dos analitos utilizando soluções contendo 10 µg L⁻¹ de cada analito em HNO₃ 0,14 mol L⁻¹; b) variação do sinal relativo dos interferentes utilizando soluções contendo 75 mg L⁻¹ de Ca, Cl e S em HNO₃ 0,14 mol L⁻¹ e c) variação da razão sinal dos analitos/ sinal dos interferentes para as razões m/z monitoradas, para o MCN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica como sistema de introdução de amostra, com a potência de RF fixada em 1100 W.



Em vazões baixas do gás nebulizador, há redução da taxa de amostra carregada até o plasma e, por consequência a sensibilidade será menor. Essa pode ser uma explicação para a menor sensibilidade observada para grande parte dos analitos a baixas vazões.^{27,28}

Do mesmo modo como foi realizado para o CFN, para o MCN a otimização da vazão do gás de nebulização foi conduzida visando à sensibilidade máxima para os analitos e mínima para os íons poliatômicos. A Figura 10b representa a variação do sinal relativo para os interferentes em função da vazão do gás nebulizador.

Nota-se que para as razões m/z 51, 59 e 75 houve uma diminuição no sinal relativo com o aumento da vazão do gás nebulizador, o que é bastante desejável, já que para a maioria dos analitos o contrário ocorreu. Porém, os interferentes com razão m/z de 57, 60, 63 e 88 apresentaram o mesmo comportamento dos analitos.

Na Figura 10c estão representados os valores absolutos do sinal dos analitos divididos pelo sinal absoluto dos íons poliatômicos de mesma razão m/z para cada vazão de gás nebulizador. Quanto maior a razão entre o sinal do analito pelo sinal do íon poliatômico correspondente, menor será a contribuição dos poliatômicos naquela determinada condição. Logo, por meio da Figura 9c constata-se que, para grande parte dos analitos, a condição ótima para a vazão do gás nebulizador é de cerca de $0,8 \text{ L min}^{-1}$, condição esta assumida como compromisso.

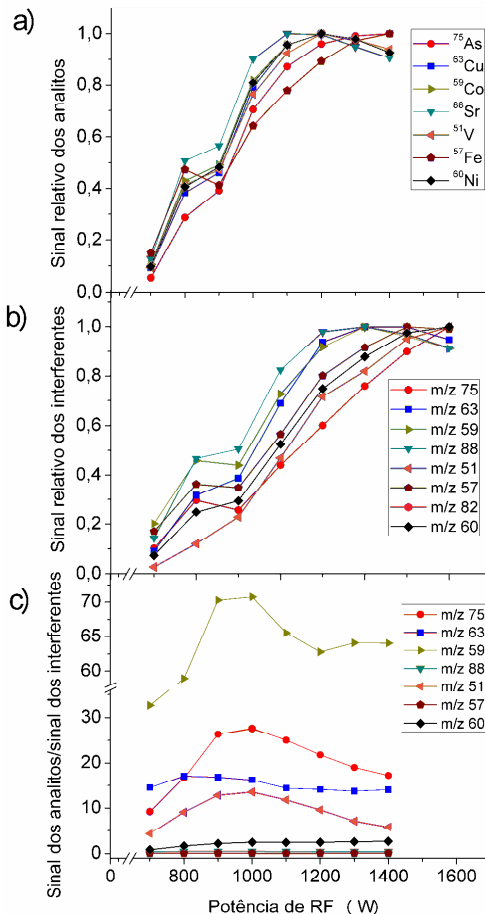
5.1.2. Otimização da potência de RF

A energia associada ao ICP é diretamente relacionada ao potencial de RF aplicado. Potenciais altos tendem a aumentar a população de íons de dupla carga, ao passo que potenciais baixos podem induzir o aumento da população de óxidos e de outros íons poliatômicos. Desta forma, a otimização do potencial de RF é de grande importância para obter uma alta eficiência de ionização e uma alta sensibilidade e diminuir a incidência de recombinação de espécies, diminuindo os riscos de interferências.

A Figura 11 mostra como varia o comportamento dos analitos, dos íons poliatômicos de Ca, Cl e S e o sinal dos analitos divididos pelos sinais dos íons poliatômicos com a variação da potência de RF. Para obtenção do sinal relativo, dividiu-se os valores referentes ao sinal de cada razão m/z monitorado em diferentes valores de potência de RF pelo

maior sinal obtido para cada razão m/z. Para a otimização da potência de RF foi utilizada a vazão de nebulização de 0,95 L min⁻¹.

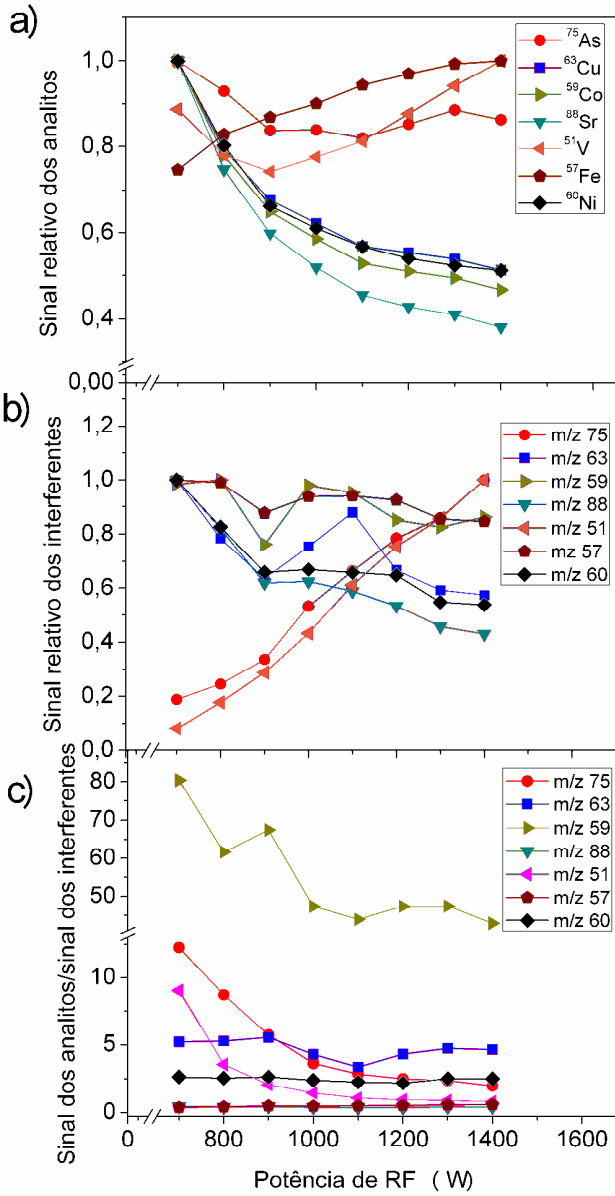
Figura 11. Otimização da potência de RF em ICP-MS. a) variação do sinal relativo dos analitos utilizando soluções contendo 10 µg L⁻¹ de cada analito em HNO₃ 0,14 mol L⁻¹; b) variação do sinal relativo dos íons poliatômicos utilizando soluções contendo 75 mg L⁻¹ de Ca, Cl e S em HNO₃ 0,14 mol L⁻¹ e c) variação da razão sinal dos analitos/ sinal dos interferentes para as razões m/z monitoradas, para o CFN acoplado a uma câmara de nebulização tipo *Scott* como sistema de introdução de amostra, com a vazão do gás nebulizador fixada em 0,95 L min⁻¹.



Fica claro que para todos os analitos a melhor sensibilidade é obtida por volta de 1300 W, porém o mesmo comportamento é observado para os íons poliatômicos (Figura 11b). Todavia, quando se observa as razões analito/poliatômico, mostradas na Figura 11c, nota-se que o sinal do analito é consideravelmente superior ao sinal dos íons poliatômicos de m/z correspondentes, e a razão de sinais é pouco influenciada pela potência de RF, obtendo um leve aumento no sinal relativo em 900 W e posteriormente se mantendo praticamente contante, isso para a maioria das razões m/z monitoradas. As únicas exceções estão nas razões m/z 59 e 75, indicando que as espécies correspondentes ($^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$) são mais eficientemente dissociadas sob condições energéticas do plasma. A potência de 900 W foi adotada como compromisso para os estudos seguintes.

Após a otimização da vazão do gás nebulizador para o MCN, o comportamento dos analitos em uma solução aquosa de $10\ \mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 $0,14\ \text{mol L}^{-1}$, dos interferentes em uma solução de $75\ \text{mg L}^{-1}$ de Ca, Cl e S em HNO_3 $0,14\ \text{mol L}^{-1}$ e ainda o comportamento do sinal dos analitos dividido pelo sinal dos íons poliatômicos de mesma razão m/z foi estudado em função do potencial de RF (Figura 12).

Figura 12. Otimização da potência de RF em ICP-MS a) variação do sinal relativo dos analitos utilizando soluções contendo $10\ \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito em HNO_3 $0,14\ \text{mol L}^{-1}$; b) variação do sinal relativo dos íons poliatômicos utilizando soluções contendo $75\ \text{mg L}^{-1}$ de Ca, Cl e S em HNO_3 $0,14\ \text{mol L}^{-1}$ e c) variação da razão sinal dos analitos/ sinal dos interferentes para as razões m/z monitoradas, para o MCN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica como sistema de introdução de amostra, com a vazão do gás nebulizador fixada em $0,80\ \text{L min}^{-1}$.



Fica claro que, para a maioria dos analitos, a melhor sensibilidade é obtida em 700 W de potência, utilizando uma vazão do gás nebulizador de $0,8 \text{ L min}^{-1}$. O uso de um micronebulizador permitiu a introdução de baixas vazões da amostra, podendo ter ocorrido o deslocamento da região de amostragem do plasma. Além disso, gotículas menores são inseridas no plasma com MCN em relação ao CFN, o que facilita o processo de dessolvatação e por consequência, a ionização do analito. Assim potências de RF maiores podem levar à formação de espécies duplamente carregadas, reduzindo a sensibilidade para íons monovalentes.

A Figura 12b mostra o comportamento dos íons poliatômicos com a variação da potência de RF. Observa-se que com o aumento da potência de RF há aumento no sinal relativo para os poliatômicos com razões m/z 51 e 75, indicando que as espécies que formam os íons poliatômicos são dependentes da energia do plasma. Na razão m/z 75 há a formação do íon poliatômico $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, porém, já é conhecido que íons poliatômicos derivados do Ar aumentam de intensidade com o aumento da potência de RF, devido a uma maior ionização dos mesmos.^{59,61} Para a razão m/z 51, o aumento do sinal relativo em função do aumento da potência de RF pode ser função da formação de íons poliatômicos de S. Como este possui elevada energia de ionização, em condições mais energéticas do plasma ele consegue se ionizar melhor, consequentemente gera um sinal maior para os íons poliatômicos de S em potência de RF mais elevadas.

Pelo fato da maioria dos interferentes apresentarem comportamento semelhante aos dos analitos, fez-se necessária à avaliação do comportamento do sinal absoluto dos analitos em relação aos sinais absolutos dos interferentes em função da potência de RF, cujos resultados são mostrados na Figura 12c.

As variações para razões m/z 57, 60 e 88 foram negligenciáveis com a variação da potência de RF, e para grande parte das razões m/z monitoradas o melhor sinal foi encontrado em baixa potência de RF. Logo, assumiu-se como condição compromisso, visando o máximo para sensibilidade dos analitos e o mínimo para os interferentes, a potência de RF em 800 W para o MCN.

5.2. INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS

Para os estudos a seguir, as condições estabelecidas dos parâmetros operacionais vazão do gás nebulizador e potência de RF foram as estabelecidas pela otimização anterior, $0,95 \text{ L min}^{-1}$ de vazão do gás nebulizador e 900 W de potência de RF para CFN e $0,8 \text{ L min}^{-1}$ de vazão do gás nebulizador e 800 W de potência de RF para MCN, com o intuito de prover o mínimo para o sinal dos interferentes e o máximo para o dos analitos.

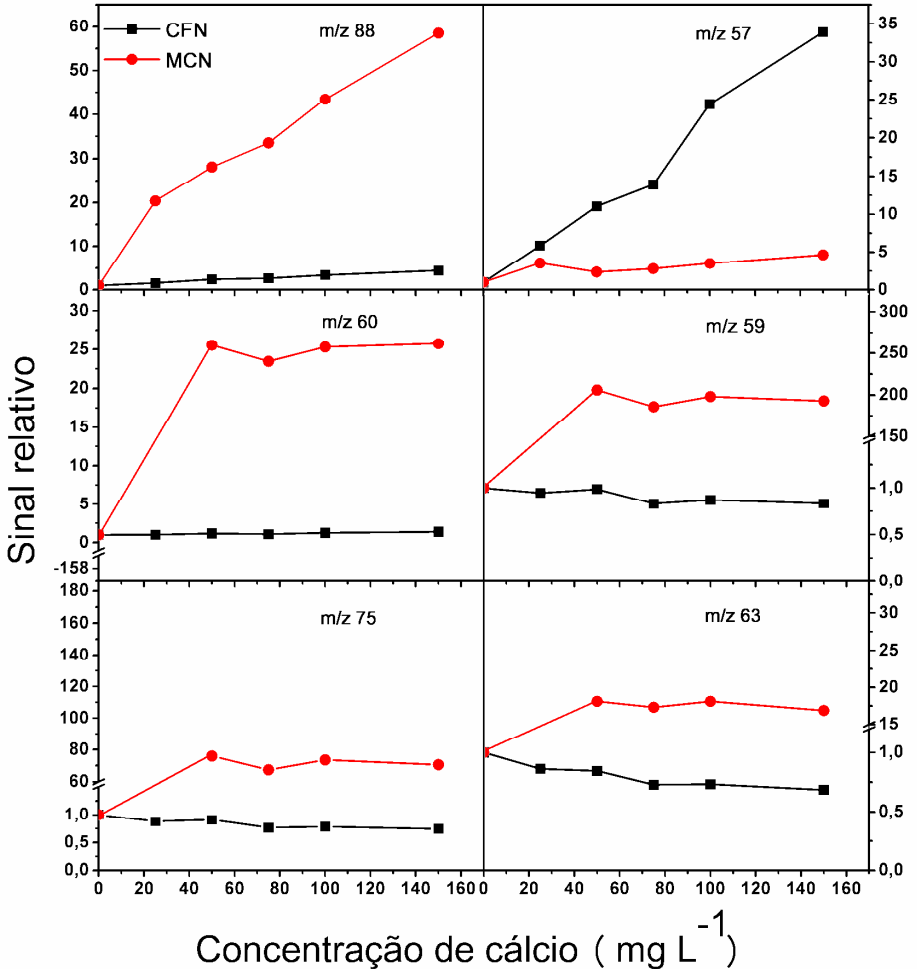
A Figura 13 mostra a relação entre o aumento da concentração de Ca em uma solução contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos (As, Co, Cu, Fe, Ni, Sr e V) para cada sistema de nebulização. Como informado anteriormente, a presença de Ca induz à formação de íons poliatômicos que sobrepõem, principalmente, às razões m/z 75, 59, 63, 57, 60 e 88.

Pela Figura 13, nota-se que, com exceção da razão m/z 57, referente ao isótopo de ferro às interferências por íons poliatômicos de Ca foram mais pronunciadas com o MCN acoplado à câmara de nebulização ciclônica.

As interferências espectrais induzidas pelos íons poliatômicos de Ca proporcionaram um aumento significativo para as razões m/z monitoradas, sendo que foi observado para a razão m/z 88 um aumento praticamente linear de até 59 vezes no sinal. Já para as razões m/z 60, 59, 75, 63 e 57 os aumentos nos sinais analíticos com o aumento da concentração de Ca foram de até 26 vezes, 193 vezes, 70 vezes, 17 vezes e 4,5 vezes respectivamente, embora a concentração de Ca não tenha influenciado significativamente o sinal medido.

Com o uso do CFN acoplado à câmara de nebulização de dupla passagem tipo *Scott*, não houve aumento no sinal analítico para as razões m/z 59, 75 e 63 com a adição de Ca na solução. Entretanto, ocorreu um leve aumento de até 4 vezes do sinal analítico para a razão m/z 88, e um aumento praticamente linear de até 34 vezes para a razão m/z 57. O comportamento observado para a razão m/z 57 correspondente ao isótopo de ferro pode ser explicado pelo fato de que existem muitos íons poliatômicos com massa nominal 57, além de que o isótopo de ferro de massa 57 ser pouco abundante (2,2%); então, qualquer variação na intensidade do sinal de íons poliatômicos pode causar variações significativas no sinal do $^{57}\text{Fe}^+$.

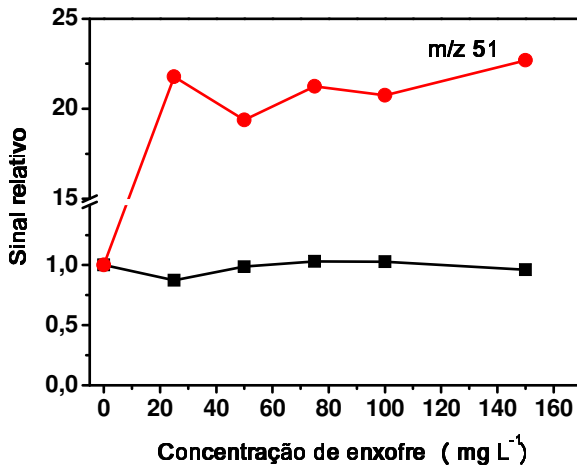
Figura 13. Influência da concentração de Ca no sinal analítico para ^{88}Sr , ^{57}Fe , ^{60}Ni , ^{59}Co , ^{63}Cu e ^{75}As usando um CFN acoplado a uma câmara de nebulização tipo *Scott* e para MCN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, ambos acoplados a um ICP-MS modelo Elan 6000, $n = 3$; RSD <5%.



A presença de S na solução produz aumento nos valores de concentração aparente para o isótopo de ^{51}V devido à formação de interferentes poliatômicos de S de mesma massa nominal do isótopo. A Figura 14 mostra a relação entre o sinal relativo para a razão m/z 51 em relação à variação da concentração de S para os dois sistemas de nebulização.

Com a utilização do CFN, não ocorreu variação do sinal analítico para a razão m/z 51 em relação à concentração de S. Porém, ao se utilizar o MCN, o sinal analítico aumentou 22,7 vezes para razão m/z 51 com a adição de S na solução. Todavia, não houve uma mudança expressiva no sinal analítico com a variação da concentração de S ao se utilizar o CFN. Para a adição de 25 mg L^{-1} a 150 mg L^{-1} de S, o sinal não foi afetado pela presença de S.

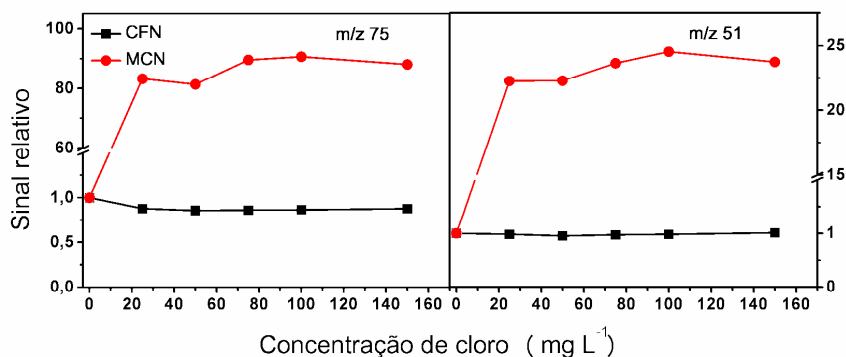
Figura 14. Influência da concentração de S no sinal analítico para o isótopo ^{51}V usando um CFN acoplado a uma câmara tipo *Scott* e um MCN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, ambos acoplados a um ICP-MS modelo Elan 6000, $n = 3$; RSD $<5\%$.



Realizou-se, também, um estudo referente à adição de Cl em uma solução contendo os analitos, devido à presença de Cl no plasma provoca a formação de íons poliatômicos pela combinação com íons de Ar e outros íons, como por exemplo, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ que interfere na determinação de $^{75}\text{As}^+$ e $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{37}\text{Cl}^+$ na determinação de $^{51}\text{V}^+$.

Pela Figura 15 é possível observar que não houve influência da concentração de Cl sobre o sinal observado para as razões m/z 75 e 51 utilizando-se o CFN. Já com a utilização do MCN, ocorreu um aumento de 88 e 23,7 vezes para as razões m/z 75 e 51, respectivamente, com a adição de Cl. Entretanto, o aumento da concentração de Cl não desencadeou um grande aumento no sinal analítico para as razões m/z monitoradas, gerando um certo platô após a adição de 25 mg L^{-1} de Cl.

Figura 15. Influência da concentração de Cl no sinal analítico para os isótopos ^{75}As e ^{51}V utilizando um CFN acoplado a uma câmara de nebulização tipo Scott e um MCN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, ambos acoplados a um ICP-MS modelo Elan 6000, $n = 3$; RSD <5%.



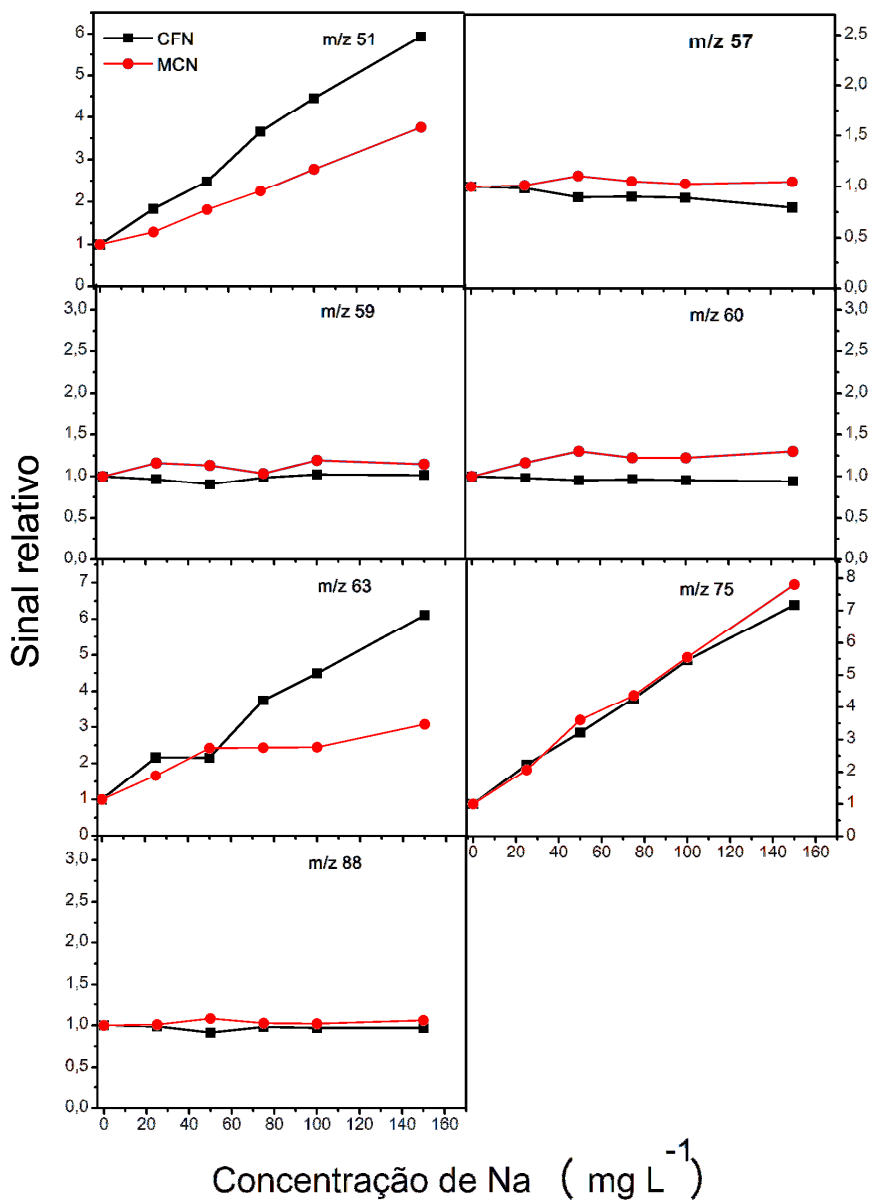
Foi realizado um estudo avaliando o efeito da introdução de um elemento facilmente ionizável, o sódio cuja energia de ionização é 5,139 eV, sobre o sinal dos íons poliatômicos. Para isso, concentrações crescentes de sódio foram adicionadas em soluções que continham 75 mg L^{-1} de Ca, Cl e S e foram analisadas pelos dois sistemas de nebulização. A Figura 16 apresenta os dados referentes ao estudo em questão.

As razões m/z 51, 75 e 63 tiveram aumento do sinal analítico com o aumento da concentração de Na, para os dois sistemas de nebulização. Para as razões m/z 75 e 63 esse aumento pode estar relacionado com a formação de íons poliatômicos de Na, por exemplo, $^{23}\text{Na}^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$, que sobrepõe-se ao sinal referente à razão m/z 75 e $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ e $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ca}^+$, que interfere no sinal da razão m/z 63.

Já para o aumento do sinal analítico referente à razão m/z 51, uma explicação possível é a ocorrência de interferência espectral pelo íon poliatômico $^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$, pois quanto mais Na adicionado à solução analisada maior será a concentração de nitrogênio proveniente do ácido nítrico da solução esteque de Na e com isso mais íons $^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$ serão formados.

O aumento do sinal para a razão m/z 75 foi de igual magnitude para os dois sistemas de nebulização; entretanto, para as razões m/z 51 e 63, o aumento do sinal foi intensificado com a utilização do CFN. Não houve alteração significativa do sinal analítico para as razões m/z 57, 59, 60 e 88 com a utilização dos dois sistemas de nebulização.

Figura 16. Influência da concentração de Na no sinal analítico para os íons poliatômicos de Ca, Cl, e S com razões m/z 51, 57, 59, 60, 63, 75, 82, 88 usando um CFN acoplado a uma câmara tipo *Scott* e um MCN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, ambos acoplados a um ICP-MS modelo Elan 6000, $n = 3$; RSD <5%.

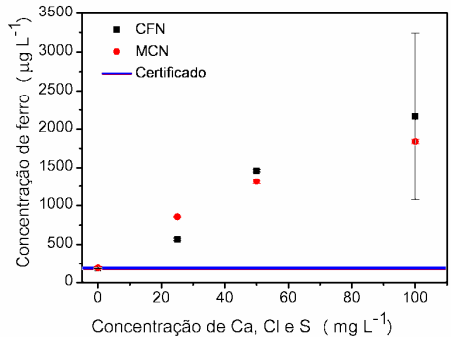
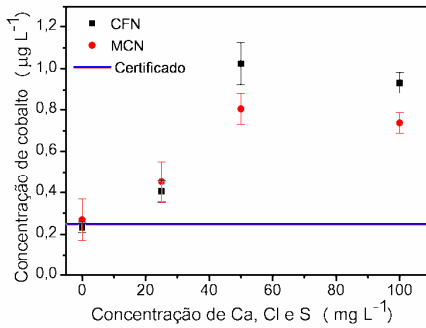
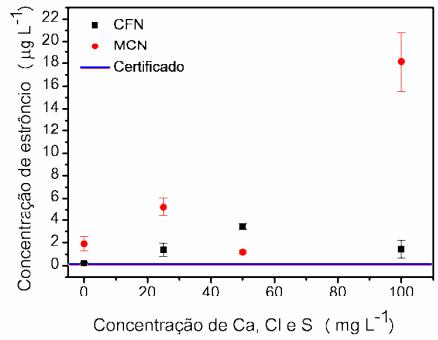
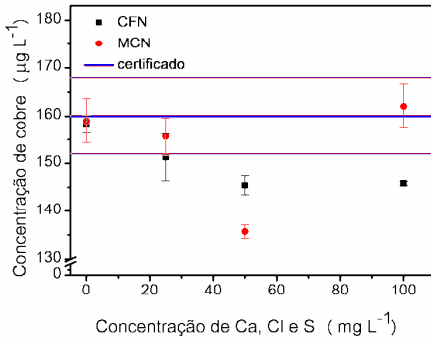


5.3. APLICAÇÃO ANALÍTICA

As amostras certificadas NIST 1577b (fígado bovino) e NIST 1643e (água) sem e com a adição de Ca, S, Cl foram analisadas com os dois sistemas de nebulização, sendo os parâmetros de vazão do gás nebulizador e RF de $0,95 \text{ L min}^{-1}$ e 900 W para o CFN e $0,8 \text{ L min}^{-1}$ e 800 W para a MCN, ou seja, foram utilizados os parâmetros que permitiram o máximo sinal para os analitos e o mínimo para os interferentes. Os resultados para a NIST 1577b são representados na Figura 17, em que ambos os sistemas de introdução de amostra promoveram a variação do sinal analítico com a variação da concentração de Ca, Cl e S na solução.

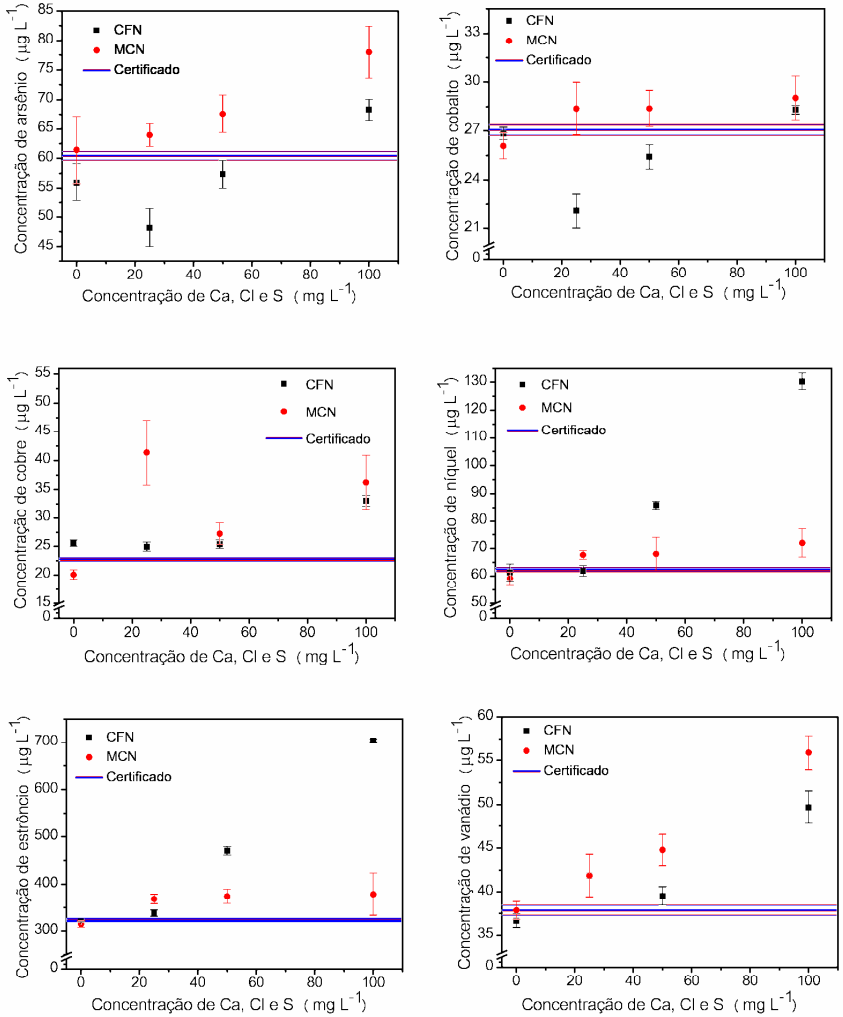
A interferência por íons poliatômicos foi mais pronunciada para o ferro em ambos os sistemas de nebulização, pois o isótopo monitorado de ferro (^{57}Fe) possui menor abundância (2,2%), sendo mais suscetível a qualquer variação na intensidade do sinal de íons poliatômicos. Para o estrôncio, as elevadas variações em sua concentração com o MCN devem-se ao fato de que sua concentração na amostra ($0,136 \mu\text{g g}^{-1}$) está abaixo do limite de quantificação ($3,37 \mu\text{g g}^{-1}$). De modo geral, observa-se um melhor desempenho do MCN frente à determinação na presença de poliatômicos para Cu, ao passo que para os demais elementos, o comportamento do MCN é semelhante ao do CFN.

Figura 17. Concentrações obtidas dos analitos para a amostra certificada NIST 1577b (fígado bovino) variando a concentração de Ca, Cl e S de $0\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$ para ambos os sistemas de introdução de amostra, acoplado a um ICP-MS modelo Elan 6000, $n = 3$ em um intervalo de confiança de 95%.



Foi realizada também, a determinação na amostra certificada NIST 1643e (água), cujos resultados são mostrados na Figura 18 para As, Co, Cu, Ni, Sr e V. Observou-se que com o aumento da concentração de Ca, Cl e S, houve variações nas concentrações dos analitos para os dois sistemas de nebulização. Para o Ni e Sr utilizando o CFN, e para V e As utilizando o MCN as variações foram mais pronunciadas.

Figura 18. Concentração dos analitos da amostra certificada 1643e (água) a concentração de elementos na Obteve SRM NIST 1643e (água) variando a concentração de Ca, Cl e S de 0-100 mg L⁻¹ para ambos os sistemas de introdução de amostra, acoplado a um ICP-MS modelo Elan 6000, n = 3 em um intervalo de confiança de 95%.



Tanto na Figura 17 quanto na 18 as concentrações dos analitos foram expressas pela média ($n = 3$) \pm limite de confiança de 95%, obtido mediante o teste t. Comparando-se os resultados obtidos com os valores certificados, as concentrações determinadas de Cu sem e com a adição de 25 mg L⁻¹ de Ca, Cl e S e de Fe sem a adição de interferentes na amostra NIST 1577b são concordantes com os valores certificados para os dois sistemas de nebulização. O valor da concentração de Co para os dois sistemas de nebulização apresentou-se coerente com o valor certificado da amostra sem a adição de interferentes. E para o Sr, o valor encontrado na amostra sem a adição de interferentes foi coerente com o certificado apenas com a utilização do CFN. Para o MCN acoplado à câmara de nebulização ciclônica, a concentração determinada foi próxima da certificada na amostra NIST 1577b, porém não está dentro do intervalo de confiança de 95%.

Para a amostra NIST 1634e (água) (Figura 18) sem a adição de Ca, Cl e S, as concentrações encontradas para Co, Ni, Sr e V foram coerentes com os valores certificados, utilizando os dois sistemas de nebulização. Entretanto, para o As na amostra sem a adição de interferentes sua concentração foi concordante com o valor certificado apenas com a utilização do MCN. Já para a determinação de Cu na amostra sem a adição de interferentes, os valores encontrados para ambos os sistemas de nebulização, apesar de próximos do valor certificado para a amostra, estão fora do limite de confiança de 95%. De modo geral, observa-se que os resultados obtidos para CFN e MCN são semelhantes, indicando que, em situações reais com amostras contendo diversos elementos, os dois sistemas respondem de maneira similar à presença de espécies poliatômicas.

6. CONCLUSÃO

Com os parâmetros operacionais de vazão do gás nebulizador ($0,95 \text{ L min}^{-1}$ para o CFN e $0,8 \text{ L min}^{-1}$ para o MCN) e potência de RF (900 W para CFN e 800 W para MCN) adotados, visando o máximo sinal para os analitos e o mínimo sinal para os íons poliatômicos de mesma razão m/z , foi observado que o desempenho do nebulizador microconcêntrico (MCN) foi pior para a supressão de espécies poliatômicas, quando comparado com o nebulizador de fluxo cruzado (CFN).

Na análise das amostras certificadas NIST 1577b (fígado de boi) e NIST 1643e (água natural) constatou-se que para a maioria dos analitos o método apresentou boa exatidão tanto para o CFN quanto para o MCN. Os valores para o Sr utilizando o MCN acoplado a câmara de nebulização ciclônica apresentou-se próximo do valor certificado na amostra SRM 1577b, entretanto fora do intervalo de confiança de 95%. O mesmo ocorreu para o As utilizando o CFN acoplado à câmara de nebulização tipo *Scott* para a amostra SRM 1643e, e ainda para o Cu utilizando ambos os sistemas de nebulização para a amostra SRM 1643e, logo, para estes elementos o método não apresentou boa exatidão.

7. REFERÊNCIAS

1. Yang, K. X., Swami, K.; Determination of metals in marine species by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry analysis, **Spectrochimica Acta, Part B** 62 (2007) 1177–1181.
2. Millour, S., Noe L. I, Kadar, A., Chekri , R., Vastel, C., Guerin, T.; Simultaneous analysis of 21 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion: Method validation, **Journal of Food Composition and Analysis**. 24 (2011) 111–120.
3. Yin, J., Jiang, Z. J, Chang, G., Hu , B.; Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using a nanometer-sized alumina packed micro-column, **Analytica Chimica Acta** 540 (2005) 333–339.
4. Evans E. H., Giglio J. J.; Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 8 (1), 1-18, 1993.
5. Hattendorf , B., Günther , D.; Experimental evidence for the formation of doubly charged oxide and hydroxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**. 370 (2001) 483–487.
6. Pick , D., Leiterer , M., Einax , J. W.; Reduction of polyatomic interferences in biological material using dynamic reaction cell ICP-MS, **Microchemical Journal**. 95 (2010) 315–319.
7. Makishima, A., Yamakawa, A., Yamashita, K., Nakamura, E.; Precise determination of Cr, Mn, Fe, Co and Ni concentration by an isotope dilution–internal standardization method employing high resolution MC–ICP–MS, **Chemical Geology**, 274 (2010) 82–86.
8. Quemet, A., Brennetot, R., Chevalier, E., Prian, E., Laridon, A. L., Mariet, C., Fichet, P., Laszak, I., Goutelard, F.; Analysis of twenty five impurities in uranium matrix by ICP-MS with iron measurement

optimized by using reaction collision cell, cold plasma or medium resolution, **Talanta** (2012).

9. Kehm, K., E. Hauri, H., Alexander, C. M. O'D., Carlson, R. W.; High precision iron isotope measurements of meteoritic material by cold plasma ICP-MS, **Geochimica Cosmochimica Acta**, 67 (2003) 2879–2891.

10. Kadar, A., Noel, L., Chekri, R., Vastel, C., Millour, S., Guérin, T.; Optimisation of ICP-MS collision/reaction cell conditions for the determination of elements likely to be interfered (V, Cr, Fe, Co, Ni, As and Se) in foodstuffs, **Talanta** 85 (2011) 2605–2613.

11. Sungu, Y., Lim, H.B. Double membrane desolvator for direct analysis of isopropyl alcohol in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), **Microchemical Journal**, 64 (2000) 51-57.

12. Maestre, S. E., Todolí, J. L., Mermet, J. M.; Evaluation of several pneumatic micronebulizers with different designs for use in ICP-AES and ICP-MS. Future directions for further improvement, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, (2004) 379: 888–899.

13. Todolí, J. L., Mermet, J. M.; Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS, **Spectrochimica Acta, Part B**, 61 (2006) 239–283.

14. Olesik, J. W., Bates, L. C.; Characterization of aerosols produced by pneumatic nebulizers for inductively coupled plasma sample introduction: effect of liquid and gas flow rates on volume based drop size distributions, **Spectrochimica Acta**, 50 (1995) 285-303.

15. Takasaki, Y., Inagaki, K., Sabarudin, A., Fujii, S. I., Iwahata, D., Takatsu, A., Chiba, K., Umemura, T.; Multielement analysis of micro-volume biological samples by ICP-MS with highly efficient sample introduction system, **Talanta** 87 (2011) 24–29.

16. Olesik, J. W., Klnrer, J. A., Harkeroad, B., Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Using Nebulizers with Widely

Different Sample Consumption Rates, **Analytical Chemistry**. 66 (1994) 2022-2030.

17. Todolí, J. L., Mermet, J. M., Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction, **Spectrochimica Acta Part B** 54 (1999) 895-929.

18. Maestre, S., Mora, J., Todolí, J. L.; Studies about the origin of the non-spectroscopic interferences caused by sodium and calcium in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Influence of the spray chamber design, **Spectrochimica Acta Part B** 57 (2002) 1753-1770.

19. Schaldach, G., *et al.*; An application of computational fluid dynamics (CFD) to the characterisation and optimisation of a cyclonic spray chamber for ICP-AES, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. 18 (2003) 742-750.

20. Schaldach, G., *et al.*; Characterization of a double-pass spray chamber for ICP spectrometry by computer simulation (CFD), **Spectrochimica Acta Part B** 57 (2002) 1505-1520.

21. Mora, J., Maestre, S., Hernandis, V., Todolí, J. L.; Liquid-sample introduction in plasma spectrometry, **Trends in Analytical Chemistry**. 22 (2003) 123-132.

22. Nicolai, M., *et al.*; Trace metals analysis in estuarine and seawater by ICP-MS using on line preconcentration and matrix elimination with chelating resin, **Talanta** 50 (1999) 433-444.

23. Biller, D. V., Bruland, K. W.; Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), **Marine Chemistry**, 130-131 (2012) 12-30.

24. Currie, L. A.; Detection and quantification limits: origins and historical overview. **Analytica Chimica Acta**, 391 (1999) 127-134.

25. Beauchemin, D., Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, Vol. 80, 4455-4486. 2008.

26. Rahmi, D.; *et al*, Multielement determination of trace metals in seawater by ICP-MS with aid of down-sized chelating resin-packed minicolumn for preconcentration. **Talanta**, Vol. 72 600–606, 2007.
27. Nelms S. M. **Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook**. Blackwell Publishing, Oxford, 2005.
28. Jarvis K. E., Gray A. L., Houk R. S.; **Handbook Of inductively coupled mass spectrometry**, Chapman and Hall, New York, 1992.
29. Tormem, L.; **Determinação de elementos traço em amostras biológicas tratadas com ácido fórmico por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciência Físicas e Matemáticas, Florianópolis, 2012.
30. Santos, S. B. **Elementos traço em soro sanguíneo medidos pelos métodos PIXE e ICP-MS**. 2007. 157f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
31. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Princípios de análise instrumental**, 5. Ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002.
32. Thomas, R.; **A beginner's guide to ICP-MS. The sample introduction system spectroscopy**. Duluth, v. 16, pt. II, n. 5, p. 56-60, 2001.
33. Thomas, R.; **A beginner's guide to ICP-MS. The plasma source**. Duluth, v. 16, pt. III, n. 6, p. 26-30, 2001.
34. Giné, M. F., **Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP- AES)**. Piracicaba: CENA, 1998. 148p.
35. Hill, S. J., **Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications**. 2a ed. Blackwell Publishing Ltd: Carlton, 2007. 423p.

36. Houk, R.S.; Thompson, J.J. Inductively coupled mass spectrometry, em: **Mass Spectrometry Reviews** 7 ed. GROSS, H.L., Wiley, New York, 1988, 9425-461.
37. Perkin Elmer Sciex. **ICP-MS Training: Introduction to ICP-MS & the Elan 6000**. Seção 1. 17p.
38. Thomas, R., **Practical guide to ICP-MS**. Marcel Dekker, Inc.: New York, 2005, 297p.
39. I.B. Brenner, H.E. Taylor, A critical review of inductively coupled plasma mass spectrometry for geoanalysis, geochemistry and hydrology. Part 1. Analytica Performance, **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 23 (1992) 355.
40. Date A. R., Gray A. L.; Development progress in plasma source mass spectrometry. **The Analyst**, 108, 159-165, 1983.
41. Date A. R., Gray A. L.; Progress in plasma source mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, 38 (1-2), 29-37, 1993.
42. Guide Software – **Elan 6000 Inductively Coupled Plasma Spectrometer**.
43. SAINT'PIERRE, D. T. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais traço em álcool combustível e gasolina por espectrometrias de absorção atômica e de massa com plasma indutivamente acoplado**. 2005. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina.
44. Fraser, M. M., Beauchemin, D.; Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma-mass spectroscopy. Part 1. Elemental íons. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 55. 1705-1731, 2000.
45. Fraser, M. M., Beauchemin, D.; Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma-mass spectroscopy. part 2: polyatomic ions. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 56. 2479-2495, 2001.

46. Gregoire, D. C.; The effect of easily ionizable concomitant elements on non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Spectrochimica Acta**, Vol.42B. 895-907, 1987.
47. Crain, J. S., Houk, R. S., Smith. F. G.; Matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry: some effects of skimmer orifice diameter and ion lens voltages. **Spectrochimica Acta**, Vol. 43B,1355-1364, 1988.
48. Ferguson, J. W.; Houk, R.S.; High resolution studies of the origins of polyatomic ions in inductively coupled plasma-mass spectrometry, Part I. Identification methods and effects of neutral gas density assumptions, extraction voltage, and cone material. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 61, 905–915, 2006.
49. Tanner, S. D. *et al.*; Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. **Spectrochimica Acta Part B**, Vol. 57, 1361–1452, 2002.
50. Teixeira, E. C., Pires, M. J. R.. *Meio Ambiente e Carvão*. Fepam, Porto Alegre, RS, Brasil, 2002. **Microchem. Journal** 60, 249-257, 1998.
51. Houk, R. S.; Elemental and isotopic analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Acc. Chem. Res.** 27, 333-339, 1994.
52. Alves, L. C., Minnich, M. C., Wiederin, D. R., Houk, R. S.; Removal of organic solvents by cryogenic desolvation in inductively coupled plasma mass spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 9, 399-403, 1994.
53. Larsen, E. H., Stürup, S.; Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometric detection of arsenic and selenium and its application to arsenic speciation. **J. Anal. At. Spectrom.** 9, 1099-1105, 1994.
54. Bjorn, E., Frech, E, W., Hoffmann, E., Ludke, C.; Investigation and quantification of spectroscopic interferences from polyatomic species in inductively coupled plasma mass spectrometry using electrothermal

vaporization or pneumatic nebulization for sample introduction. **Spectrochim. Acta Part B** 53, 1765-1776, 1998.

55. Mora, J., Gras, L., van Veen, E. H., Loos Vollebregt, M. T. C. de.; Electrothermal vaporization of mineral acid solutions in inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison with sample nebulization. **Spectrochim. Acta Part B** 54, 959-974, 1999.

56. Sturgeon, R. E., Lam, J. W.; The ETV as a thermochemical reactor for ICP-MS sample introduction. **J. Anal. At. Spectrom.** 14, 785-791, 1999.

57. Duyck, C. *et al*, The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, Vol. 629, 939-951, 2007.

58. Jian, L., Goessler, W., Irgolic, K. J.; Mercury determination with ICP-MS: signal suppression by acids. **Fresenius J Anal Chem.** Vol. 366, 48-53, 2000.

59. Goossens, J. *et al*, Elimination of interferences in the determination of arsenic and selenium in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 137-143, 1993.

60. Evans, E. H., Ebdon, L.; Effect of organic solvents and molecular gases on polyatomic ion interferences in ICP-MS. **J. Anal. At. Spectrom.** 5, 425-430, 1990.

61. Huang, L. S., Lin, K. C.. Detection of iron species using inductively coupled plasma mass spectrometry under cold plasma temperature conditions. **Spectrochim. Acta Part B** 56, 123-128, 2001.

62. D'ILIO, S. *et al.*; Method validation for determination of arsenic, cadmium, chromium and lead in milk by means of dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica chimica acta** [s.i.], v. 624, n. 1, p. 59-67, aug 2008.

63. van Veen, E. H., Bosch, S., Loos Vollebregt, M. T. C. de.; Spectral interpretation and interference correction in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochim. Acta Part B** 49, 1347-1361, 1994.
64. McLean J. A., Minnich M. G., Iacone L. A., Liu H., Montaser A.; Nebulizer diagnostics: fundamental parameters, challenges, and techniques on the horizon. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 13 (9), 829-842, 1998. (1), 57-63, 2002.
65. Montaser, A.; Minnich, M.G. ; McLean, J.A. ; Liu, H. Sample Introduction in ICPMS, Em: MONTASER, A. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Wiley-VCH, New York, 1998, cap.3, p.114.
66. Coedo, A.G, Dorado, M.T, Padilla I. Evaluation of different sample introduction approaches for the determination of boron in unalloyed steels by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 60, 73– 79, 2005.
67. Paredes, E. *et al*, Influence of nebulizer design and aerosol impact bead on analytical sensitivities of inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 6, 908–917, 2010.
68. F. Cienfuegos, D. Vaitsman, Análise instrumental, Interciência, Rio de Janeiro, **2000**.
69. J. Nólte, *ICP Emission Spectrometry, A Pratical Guide*, Willey-VCH: Weinheim, **2003**.
70. K. E. La Freniere, G. W. Rice, V.A. Fassel, Flow injection analysis with inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy: critical comparison of conventional pneumatic, ultrasonic and direct injection nebulization, **Spectrochim. Acta Part B** 40 (1985) 1495.
71. J.A. Neto, J. B. Silva, R. R. Neto, A. J. Curtius, I. Souza, Emprego de nebulizador pneumático de ICP-MS como câmara de diluição em sistemas de injeção em fluxo para determinações multielementares. **Quím. Nova**, 21 (1998) 405.

72. J. C. Ivaldi, J. F. Tyson, Performance evaluation of an axially viewed horizontal inductively coupled plasma for optical emission spectrometry, **Spectrochim. Acta Part B**, 50 (1995) 1207.
73. Sharp, B.; Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Part 2. Spray chambers, **J. Anal. At. Spectrom.** 3 (1988) 939.
74. Avery, T.W.; Chakrabarty, C.; Thompson, J.J.; Characterization and optimization of a direct injection nebulizer for introduction of organic solvents and volatile species into an inductively coupled plasma. **Applied Spectroscopy**, v.44, p. 1690-1698, 1990.
75. Boss, C., Fredeen, K., **Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**, Perkin Elmer, USA, 1997.
76. Cheng, H. *et al.* A simple and demountable capillary microflow nebulizer with a tapered tip for inductively coupled plasma mass spectrometry. **Talanta**, Vol. 85, 794–799, 2011.
77. IUPAC Gold Book. Disponível em <<http://goldbook.iupac.org>>. Acessado em Janeiro de 2013.