

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Tese para a obtenção do Título de Doutor em Química Analítica

Lúcia Felicidade Dias

Florianópolis, fevereiro 2004.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTO POR
ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE
ACOPLADO COM INTRODUÇÃO DA AMOSTRA NA FORMA DE SUSPENSÃO
POR VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA**

Lúcia Felicidade Dias

Orientador: Prof. Dr. Adilson José Curtius

Co-orientador: Prof. Dra. Vera Lúcia Azzolin Frescura Bascuñan

Florianópolis, fevereiro 2004.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIACÕES	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Sedimentos.....	1
1.2 Amostragem direta de sólidos e suspensões.....	5
1.2.1 Amostragem direta de sólidos.....	5
1.2.2 Amostragem por suspensão.....	6
1.3 Instrumentação.....	9
1.3.1 Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	9
1.3.2 Interferências em ICP-MS.....	11
1.3.2.1 Interferências espectrais.....	11
1.3.2.2 Interferências não-espectrais.....	14
1.3.3 Métodos de introdução da amostra.....	16
1.3.4 A vaporização eletrotérmica (ETV).....	16
1.3.4.1 Modificadores e Carreadores.....	20
1.3.4.2 Técnicas de calibração em ETV-ICP-MS.....	25
2. PROPOSTA DE TRABALHO	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Instrumentação.....	34
3.2 Materiais e soluções.....	35
3.3 Calibração externa.....	36
3.3.1 Preparação das suspensões.....	37
3.4 Diluição isotópica.....	37
3.4.1 Preparo das suspensões.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40

4.1 Calibração externa.....	40
4.1.1 Programa de temperatura do forno.....	40
4.1.2 Influência da vazão do gás carreador.....	42
4.1.3 Efeito da massa do carreador físico.....	43
4.1.4 Efeito da concentração dos ácidos no preparo das suspensões.....	44
4.1.5 Extração dos analitos para a fase aquosa.....	47
4.1.6 Parâmetros de mérito e resultados.....	48
4.2 Diluição isotópica.....	50
4.2.1 Programa de temperatura do ETV e modificadores/carreadores.....	50
4.2.2 Tamanho das partículas da suspensão.....	58
4.2.3 Resultados analíticos.....	64
5. CONCLUSÕES.....	68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
7. ANEXOS.....	91

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema de um instrumento de ICP-MS, bem como os sistemas mais utilizados para o tratamento e introdução da amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol..... 10
- Figura 2.** Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS, em (A) etapas de pré-tratamento e (B) etapa de vaporização..... 19
- Figura 3.** Preparação da amostra para as análises por diluição isotópica 39
- Figura 4.** Curvas de pirólise para suspensão de sedimento marinho MESS-2 e solução aquosa contendo As, Pb, Se e Sn, 500 µg Ru como modificador permanente e 1 µg de NaCl como carreador; (—□—) suspensão sem modificador e carreador, (—△—) solução aquosa sem modificador e carreador, (—●—) suspensão Ru + NaCl, (—▼—) solução aquosa Ru + NaCl. Temperatura de vaporização 2300 °C; vazão do gás 1,21 L min⁻¹ 40
- Figura 5.** Sinais transientes de As, Pb e Sn em ETV-ICP-MS, 500 µg Ru como modificador permanente e 1 µg de NaCl como carreador: (A) suspensão MESS-2 sem modificador e sem carreador adicionados, (B) solução aquosa sem modificador e sem carreador adicionados, (C) suspensão MESS-2 Ru + NaCl e (D) solução aquosa Ru + NaCl. As temperaturas de pirólise e vaporização foram 800 °C e 2300 °C, respectivamente..... 42
- Figura 6.** Efeito da vazão do gás sobre as intensidades dos sinais para (—■—) As, (—○—) Pb, (—△—) Se e (—▼—) Sn usando suspensão de sedimento MESS-2, Ru como modificador permanente e 1 µg de NaCl como carreador. As temperaturas de pirólise e vaporização foram 800 °C e 2300 °C, respectivamente. As barras de erro indicam ± 1 desvio padrão..... 43
- Figura 7.** Efeito da massa de NaCl sobre as intensidades dos analitos para (—■—) As, (—○—) Pb, (—△—) Se e (—▼—) Sn em solução aquosa usando Ru como modificador permanente. As temperaturas de pirólise e vaporização foram 800 °C e 2300 °C, respectivamente. Vazão do gás 1,21 L min⁻¹. As barras de erro indicam ± 1 desvio padrão..... 44
- Figura 8.** Efeito da concentração de HNO₃ nas intensidades dos sinais para (—■—) As, (—○—) Pb, (—△—) Se e (—▼—) Sn em suspensão de sedimento MESS-2 usando Ru como modificador permanente e 1 µg de NaCl como carreador. As temperaturas de pirólise e vaporização foram 800 °C e 2300 °C, respectivamente. Vazão do gás 1,21 L min⁻¹. Concentração de HF 1% v/v. As barras de erro indicam ± 1 desvio padrão..... 46

Figura 9. Efeito da concentração de HF nas intensidades dos sinais para (—■—) As, (—○—) Pb, (—▲—) Se e (—▼—) Sn em suspensão de sedimento MESS-2 usando Ru como modificador permanente e 1 µg de NaCl como carreador. As temperaturas de pirólise e vaporização foram 800 °C e 2300 °C, respectivamente. Vazão do gás 1,21 L min⁻¹. Concentração de HNO₃ 5% v/v. As barras de erro indicam ± 1 desvio padrão..... 47

Figura 10. Curvas de pirólise de ¹¹⁴Cd (—■—), ⁸²Se (—●—) e ²⁰⁵Tl (—▲—), para suspensão de sedimento marinho PACS-2; (A) sem modificador; (B) com 1 µg de Pd em solução e (C) com 500 µg de Ru como modificador permanente. Temperatura de vaporização 2300 °C. Contagens normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas..... 51

Figura 11. Concentrações obtidas para Cd (—●—), Se (—■—) e Tl (—▲—), no material de referência certificado PACS-2: (A) sem o uso de modificador químico, (B) com 1 µg de Pd como modificador em solução e (C) com 500 µg de Ru como modificador permanente. Temperatura de vaporização: 2300 °C. O valor certificado e os intervalos de confiança de 95 % são indicados por uma linha cheia e duas linhas pontilhadas, respectivamente. Para Tl, apenas a linha do valor informado é mostrada..... 53

Figura 12. Curvas de pirólise de ⁶⁵Cu (—■—) e ²⁰⁸Pb (—●—), para suspensão de sedimento marinho MESS-2; (A) sem modificador; (B) com 1 µg de Pd em solução. Temperatura de vaporização 2300 °C. Contagens normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas..... 54

Figura 13. Concentrações obtidas para: (A) Cu e (B) Pb, no material de referência certificado MESS-2: (—■—) sem o uso de modificador químico e (—●—) com 1 µg de Pd como modificador em solução. Temperatura de vaporização: 2300 °C. O valor certificado e os intervalos de confiança de 95 % são indicados por uma linha cheia e duas linhas pontilhadas, respectivamente..... 55

Figura 14. Sinais transientes para Pb e Cu em amostra de sedimento MESS-2: (A) sem e (B) com adição do isótopo enriquecido. Temperaturas de pirólise e vaporização: 700 °C e 2300 °C, respectivamente. Razão isotópica para Pb igual a 1 e para Cu igual a 3..... 56

Figura 15. Sinais transientes de ¹¹¹Cd, ¹¹⁴Cd, ²⁰³Tl e ²⁰⁵Tl para as leituras da amostra original (P) e da amostra enriquecida (A) na determinação dos analitos no material certificado Buffalo River, variando-se a temperatura de pirólise no intervalo de 200 °C a 900 °C. Temperatura de vaporização: 2300 °C. Os sinais transientes para Se não são apresentados por causa de suas baixas intensidades..... 57

Figura 16. Influência do tamanho de partícula nas concentrações obtidas para Cd, Se e Tl em suspensão para os diferentes materiais de referência de sedimentos. (—■—) valor certificado, (—■—) 36 µm, (—■—) 50 µm, (—■—) 67 µm e (—■—) 85 µm. Temperaturas de pirólise e vaporização de 400 °C e 2300 °C, respectivamente; sem modificador (n=3)..... 59

Figura 17. Influência do tamanho de partícula nas concentrações obtidas para Cu e Pb em suspensão para os diferentes materiais de referência de sedimentos. (—■—) valor certificado, (—■—) 36 μm , (—■—) 50 μm , (—■—) 85 μm e (—■—) amostra original. Temperaturas de pirólise e vaporização de 700 °C e 2300 °C, respectivamente; sem modificador (n=3)..... 60

Figura 18. Micrografias da amostra certificada de sedimento PACS-2 nas diferentes granulometrias: (a) 36 μm ; (b) 50 μm ; (c) 85 μm e (d) amostra original..... 62

Figura 19. Micrografias da amostra certificada de sedimento MESS-2 nas diferentes granulometrias: (a) 36 μm ; (b) 50 μm ; (c) 85 μm e (d) amostra original..... 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros operacionais do ICP- MS.....	34
Tabela 2. Programa de temperatura do ETV usando a calibração externa.....	35
Tabela 3: Programa de temperatura do ETV usando a calibração por diluição isotópica.....	35
Tabela 4. Programa de temperatura para tratamento do tubo de grafite com Ru como modificador permanente.....	36
Tabela 5. Massas do material isotópico enriquecido adicionado à amostra para diluição isotópica.....	39
Tabela 6. Quantidade de SiO ₂ ou Si nos materiais de referência certificados de sedimento.....	45
Tabela 7. Extração dos analitos para a fase aquosa, em % m/m, conforme procedimento de preparo das suspensões descrito no item 3.3.1. (n=3).....	47
Tabela 8. Parâmetros de mérito do método proposto.....	48
Tabela 9. Concentrações obtidas (média ± um desvio padrão), em µg g ⁻¹ , para As, Pb, Se e Sn, em sedimentos certificados (n=5).....	49
Tabela 10. Resultados obtidos de área superficial pelo Método BET, para as amostras certificadas de sedimentos, nas várias granulometrias analisadas.....	61
Tabela 11. Resultados das determinações por ID-ETV-ICP-MS, limites de detecção (LOD) e desvios padrão relativos (RSD) para Cd, Cu, Pb, Se e Tl em amostra certificada de sedimento MESS-2, em HNO ₃ 5 % v/v e HF 1 % v/v, tamanho de partícula ≤ 50 µm, sem modificador. n=3.....	64
Tabela 12. Resultados das análises de diferentes materiais certificados de sedimento por ID-ETV-ICP-MS, para todos os analitos investigados n=4.....	65
Tabela 13. Resultados obtidos das análises de diferentes materiais certificados de sedimento por calibração externa e ID, para (A) Pb e (B) Se. Valores em µg g ⁻¹	66
Tabela 11. Resultados obtidos por ID-ETV-ICP-MS para Cu e Pb, em µg g ⁻¹ , em amostras reais de sedimento coletados em localidades da Região da Grande Florianópolis-SC n=4.....	67

LISTA DE ABREVIACÕES

ICP OES: espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (inductively coupled plasma mass optical emission spectrometry);

ICP-MS: espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (inductively coupled plasma mass spectrometry);

AAS: espectrometria de absorção atômica (atomic absorption spectrometry);

ETV-ICP-MS: espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry);

ETV: vaporização eletrotérmica (electrothermal vaporization);

ET AAS: espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (electrothermal atomic absorption spectrometry);

ICP-AFS: espectrometria de fluorescência atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (atomic fluorescence spectrometry inductively coupled plasma);

GC: cromatografia gasosa (gas chromatography);

SFC: cromatografia de fluido supercrítico (supercritical fluid chromatography);

PN: nebulização pneumática (pneumatic nebulization);

USN: nebulizador ultra-sônico (ultrasonic nebulizer);

FI: injeo em fluxo (flow injection);

HPLC: cromatografia líquida de alta eficiência (high performance liquid chromatography);

RF: radiofreqncia;

ICP: plasma indutivamente acoplado (inductively coupled plasma);

m/z: razão massa/carga;

M⁺: on monovalente;

MO⁺: on xido;

GF AAS: espectrometria de absorção atômica (graphite furnace atomic absorption spectrometry);

RSD: desvio padrão relativo (relative standard deviation);

ID: diluição isotópica (isotope dilution);

ETV-ICP OES: espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry);

REE: elementos terras raras;

CRMs: materiais de referência certificados (certified reference materials);

cps: contagens por segundo;

LA-ICP-MS: espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com ablação a laser (laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry);

r^2 : coeficiente de correlação linear;

ms: milissegundo;

°C: graus Celsius;

LOD: limite de detecção;

σ : desvio padrão;

nd: não determinado.

RESUMO

Dois procedimentos simples são propostos para a determinação de elementos traço em sedimento na forma de suspensão por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS). No primeiro procedimento é usada a calibração externa e no segundo a calibração por diluição isotópica. Primeiramente, foi estudada a determinação de As, Pb, Se e Sn. A suspensão, 1 mg mL^{-1} , foi preparada pela mistura da amostra com tamanho de partícula $\leq 50 \text{ }\mu\text{m}$ com solução de ácido nítrico 5 % v/v e ácido fluorídrico 1 % v/v, e colocada em um banho ultra-sônico. A suspensão foi homogeneizada com um fluxo constante de argônio no copo amostrador, antes da transferência de um alíquota para o forno de grafite. O tubo foi tratado com Ru como modificador permanente, e uma massa otimizada de $1 \text{ }\mu\text{g}$ de NaCl foi adicionada como carreador físico. A temperatura de pirólise foi otimizada por meio de curvas de pirólise, e uma temperatura de compromisso de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ foi usada; a temperatura de vaporização foi de $2300 \text{ }^\circ\text{C}$. Foi também investigado o efeito da concentração dos diferentes ácidos nas intensidades dos sinais dos analitos na suspensão. A exatidão do método foi assegurada pela análise de materiais de referência certificados de sedimentos MESS-2, PACS-2, HISS-1, SRM 2704, SRM 1646a e RS-4, usando a calibração externa com padrões aquosos preparados no mesmo meio ácido que as suspensões. As concentrações obtidas foram concordantes com os valores certificados de acordo com o teste *t*-Student para um nível de confiança de 95 %. Os limites de detecção na amostra foram: $0,17 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ para As; $0,3 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ para Pb; $0,05 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ para Se e $0,28 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ para Sn. A precisão encontrada para as diferentes amostras de sedimento, expressas como RSD, foi 1-8 % para As; 2-9 % para Pb; 6-12 % para Se e 3-8 % para Sn.

Um segundo procedimento, para a determinação de Cd, Cu, Pb, Se e Tl, usando a calibração por diluição isotópica, também é proposto. As suspensões são preparadas misturando a amostra (com tamanho de partícula $\leq 50 \text{ }\mu\text{m}$) com uma solução de ácido nítrico 5 % v/v e ácido fluorídrico 1 % v/v e, posteriormente, colocadas em banho ultra-sônico por 30 min e depois em um banho de água a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 120 min. As suspensões foram deixadas em descanso por, pelo menos, 12 horas a temperatura ambiente. Antes de serem analisadas, as suspensões foram manualmente agitadas e despejadas nos copos

amostradores, onde foram homogeneizadas com fluxo constante de argônio de $0,4 \text{ L min}^{-1}$ antes de serem pipetadas no forno de grafite. As melhores condições, considerando a sensibilidade do analito, foram determinadas para o programa de temperatura do forno, assim como o uso ou não de modificadores/carreadores e o tamanho de partícula. A temperatura de pirólise, otimizada por meio de curvas de pirólise, foi de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ para Cd, Se e Tl e $700 \text{ }^\circ\text{C}$ para Cu e Pb. A temperatura de vaporização utilizada nesse trabalho foi $2300 \text{ }^\circ\text{C}$. O uso de modificadores não teve influência significativa nas temperaturas de pirólise máxima; portanto, eles não foram usados. Também, o tamanho de partícula não afetou significativamente os sinais dos analitos, uma vez que parece ocorrer aglomeração das partículas, como mostrado por micrografias eletrônicas. Um tamanho de partícula $\leq 50 \text{ }\mu\text{m}$ foi adotado por razões práticas. A exatidão foi assegurada pela análise dos seguintes materiais de referência certificados de sedimentos MESS-2, PACS-2, SRM 2704, SRM 1646a e RS-3. As concentrações obtidas foram concordantes com os valores certificados, de acordo com o teste *t*-Student para um nível de confiança de 95 %. Os limites de detecção, determinados para a amostra de sedimento MESS-2 foram: $0,01 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ para Cd; $0,82 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu; $0,37 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ para Pb; $0,36 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ para Se e $0,06 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ para Tl. A precisão foi adequada para análises de suspensão com desvios padrão relativos menores que 12 %.

ABSTRACT

Two simple procedures are proposed for the determination of trace elements in sediment as slurry by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. In the first external calibration is used and in the second one isotopic dilution (ID) calibration. Firstly, the determination of As, Pb, Se and Sn were studied. The slurry, 1 mg mL^{-1} , is prepared by mixing the ground sample to a particle size $\leq 50 \text{ }\mu\text{m}$ with 5 % v/v nitric and 1 % v/v hydrofluoric acids and put in an ultrasonic bath. The slurry was homogenized with a constant flow of argon in the autosampler cup, just before transferring an aliquot to the graphite furnace. The tube was treated with Ru as permanent modifier, and an optimized mass of $1 \text{ }\mu\text{g}$ of NaCl was added as a physical carrier. The pyrolysis temperature was optimized through pyrolysis curves, and a compromised temperature of $800 \text{ }^\circ\text{C}$ was used; the vaporization temperature was $2300 \text{ }^\circ\text{C}$. The effect of different acid concentrations in the slurry on the analyte signal intensities was also evaluated. The accuracy of the method was assured by the analysis of certified reference sediments MESS-2, PACS-2 and HISS-1 from the National Research Council Canada, SRM 2704 and SRM 1646a from the National Institute of Standards and Technology and RS-4 from a round robin test, using external calibration with aqueous standards prepared in the same medium as the slurries. The obtained concentrations were in agreement with the certified values according to the Student's *t*-test for a confidence level of 95 %. The detection limits in the samples were: $0.17 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ for As; $0.3 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ for Pb; $0.05 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ for Se and $0.28 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ for Sn. The precision found for the different sediment samples, expressed as RSD was 1-8 % for As, 2-9 % for Pb, 6-12 % for Se and 3-8 % for Sn ($n=5$).

A second procedure for the determination of Cd, Cu, Pb, Se e Tl, now using calibration by ID is also proposed. The slurry is prepared by mixing the ground sample to a particle size $\leq 50 \text{ }\mu\text{m}$ with 5 % v/v nitric and 1 % v/v hydrofluoric acids in an ultrasonic bath and then in a water bath at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ for 120 min. The slurry was let to stand at least for 12 h, and manually shaken just before it was poured into the autosampler cups, where it was homogenized by passing argon a flow rate of 0.4 L min^{-1} through the liquid just before pipetting of the slurry into the furnace. The best conditions for the furnace temperature program with the use or not of modifiers/carriers and of the particle size, were determined.

Two compromised pyrolysis temperatures, optimized through pyrolysis curves, were used: 400 °C for Cd, Se and Tl and 700 °C for Cu and Pb. The vaporization temperature was 2300 °C. The modifiers had no significant influence on the maximum pyrolysis temperatures, so they were not used. Also the particle size did not affect the analyte signal significantly, as particle agglomeration seems to occur for lower particle sizes, as shown by electron micrography. A particle size of $\leq 50 \mu\text{m}$ was adopted for practical reasons. The accuracy was checked by analyzing the following certified reference sediments MESS-2, PACS-2, SRM 2704, SRM 1646a and RS-3. The obtained concentrations were in agreement with the certified values, according to the t-Student test for a confidence level of 95%. The detection limits, determined for the MESS-2, were: $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$ for Cd; $0.8 \mu\text{g g}^{-1}$ for Cu; $0.4 \mu\text{g g}^{-1}$ for Pb, $0.4 \mu\text{g g}^{-1}$ for Se and $0.06 \mu\text{g g}^{-1}$ for Tl. The precision was adequate for slurry analysis with relative standard deviations lower than 12 %.

1. Introdução

1.1 Sedimentos

Os níveis de metais pesados no meio ambiente têm aumentado durante as últimas décadas devido às atividades humana e industrial. Ao mesmo tempo, tem havido um crescente interesse em estudar sedimentos, uma vez que eles podem fornecer informações valiosas em relação ao grau de contaminação de rios, lagos, estuários e outros ambientes aquáticos. A acumulação de poluentes em sedimentos pode resultar em um alto risco para plantas e animais e, eventualmente, para a vida humana¹⁻⁴.

Metais que entram no ambiente aquático, de fontes terrestre ou atmosférica, estão sujeitos a uma variedade de processos tais como: associação com ligantes orgânicos e inorgânicos em solução, interação com material particulado, ou ingestão por organismos planctônicos. Os sedimentos constituem um reservatório concentrado de metais traço, sendo que as concentrações neste compartimento são ordens de magnitude maiores que as encontradas nas águas intersticiais^{5,6}. Alguns pesquisadores revelam, contudo, que espécies são geralmente liberadas do leito dos sedimentos, podendo contaminar a água e, por meio deste fluido, outros sistemas ambientais que podem ser atingidos, mesmo muito tempo após as fontes ativas de poluição terem sido eliminadas. Em consequência, a contaminação de sedimentos é um sério problema de poluição ambiental em todo o mundo⁷.

Sedimentos de fundo representam misturas complexas de diversos componentes que incluem: i) resíduos de desgaste e erosão, como argilas e outros aluminossilicatos, oxihidróxidos de alumínio e ferro; ii) substâncias produzidas por atividade biológica como matéria orgânica (organismos vivos e detritos biológicos, substâncias húmicas) ou subprodutos inorgânicos (carbonatos, fosfatos e sílica); e produtos diagenéticos, como oxihidróxidos de ferro e manganês formados na camada superior dos sedimentos, e sulfetos nos estratos profundos⁵.

Estas mesclas complexas de fragmentos de minerais e produtos da decomposição de distintos materiais, possuem composição química e tamanho físico variáveis⁸. Salomons e Förstner⁹, entre outros investigadores, recomendam que a análise em sedimentos seja feita na fração menor que 63 μm . No entanto, se reconhece que a composição química e mineralógica de um determinado sedimento pode mudar com o tamanho da partícula. Em

geral, a fração mais fina (composta por minerais argilosos) possui conteúdos de metais relativamente elevados; na fração seguinte (composta por areia) o conteúdo de metal decresce. Com relação a sedimentos contaminados, sabe-se que as frações de granulometria mais finas, que apresentam uma área específica maior, favorecem os processos que se desenrolam na interface sólido-líquido, por exemplo, a adsorção, precipitação e interação com a matéria orgânica¹⁰. Assim, o íon metálico pode interagir com compostos e íons orgânicos ou inorgânicos, formando novos compostos de coordenação, complexos, quelatos etc., que poderão ser determinados diretamente ou não. Todos estes aspectos devem ser considerados para uma melhor compreensão dos mecanismos de transporte e acumulação dos elementos traço nos sedimentos.

Os sedimentos são reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação dos sistemas aquáticos, já que tais materiais podem liberar contaminantes, como consequência de trocas ambientais ou das condições físico-químicas (pH, oxigênio dissolvido, ação de bactérias, entre outros) do sistema, afetando a qualidade da água e originando bioacumulação e trocas de transferência na cadeia trófica. Além disso, os constituintes do sedimento podem degradar-se ou reagir com outros, fornecendo formas solúveis ou potencialmente mais tóxicas, como a conversão de arsenopirita em óxidos de ferro associados a arsênio^{7, 11}. Os metais não são naturalmente degradados, nem mesmo permanentemente fixados pelos sedimentos, podendo, assim, serem liberados à coluna d'água por meio de alterações do meio. Assim sendo, a determinação de metais traço em sedimentos permite detectar o acréscimo de contaminação ao qual a água está sujeita, tornando-se, assim, disponíveis para os organismos bentônicos^{6, 7}.

Rodrigues¹² descreve que estas substâncias poluentes podem atingir os ecossistemas aquáticos por meio de fontes difusas, como o escoamento superficial de áreas agrícolas e urbanas, águas subterrâneas contaminadas, remobilização a partir do sedimento, disposição de material dragado e precipitação atmosférica, e/ou fontes pontuais, como descargas de efluentes industriais e urbanos.

O levantamento dessas informações torna possível a obtenção de ferramentas complementares que permitam definir as medidas de prevenção, correção e monitoramento adequadas à condução do processo de gestão ambiental, objetivando a manutenção ou mesmo o melhoramento da qualidade ambiental. Como exemplo dessas ferramentas cita-se

a normalização de um elemento de referência para a comparação com as concentrações de elementos traço em sedimentos na base regional. Essa prática é útil para a distinção entre os fatores de enriquecimento dos diversos constituintes químicos no sedimento, sejam eles naturais ou provenientes de atividades humanas¹³.

A análise química de amostras de sedimentos aquáticos pode indicar a distribuição regional das concentrações naturais ou antrópicas de certos elementos. As frações mais finas de sedimento (<0,2 mm) são particularmente úteis para se estimar o grau de contaminação e distinguir fontes naturais das antrópicas¹³.

A distribuição não uniforme dos elementos traço nas diferentes frações granulométricas causa variações nos conteúdos de metais nas amostras de sedimentos. A fim de corrigir as concentrações dos diversos contaminantes, que são influenciadas pela variação natural observada na composição dos sedimentos, e possibilitar a comparação dos resultados obtidos em diferentes locais, é importante eliminar o efeito do tamanho das partículas pela separação de frações granulométricas (normalização física). Outra possibilidade é utilizar a comparação dos resultados com elementos conservativos, como alumínio, ferro, titânio ou com substâncias que apresentam grande afinidade com os contaminantes como, por exemplo, a matéria orgânica¹³.

A análise de materiais geológicos está relacionada com suas inúmeras aplicações no campo das ciências da terra e, mais recentemente, na química ambiental, com o crescente interesse em poluentes inorgânicos e orgânicos para fins de monitoramento e controle. A quantificação das concentrações de metais traço em sedimento atua como indicador do grau de poluição para um dado ecossistema, sendo, portanto, necessário o desenvolvimento e otimização de métodos analíticos capazes de realizar tais determinações de forma eficiente e prática.

A determinação de baixas concentrações dos analitos de interesse em amostras sólidas requer o uso de técnicas analíticas sensíveis tais como espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de absorção atômica (AAS). Em geral, estas técnicas requerem a decomposição da amostra antes da determinação dos elementos traço.

Usualmente, a concentração total dos analitos em amostras ambientais, como sedimentos, só pode ser determinada após fusão com carbonato de sódio ou metaborato de lítio, ou após digestão ácida na presença de ácido fluorídrico e, freqüentemente, ácido perclórico. Estes procedimentos consomem tempo e estão associados a riscos de contaminação e/ou perdas do analito. Por estas razões, uma extração com ácidos é, freqüentemente, preferida em relação ao processo de decomposição total. Tal extração, no entanto, pode ser incompleta e a solução resultante pode causar problemas significativos em várias técnicas instrumentais, como interferências e corrosão, a não ser que a diluição seja extrema¹⁴⁻²⁴. Por isso, muitos métodos têm sido desenvolvidos para a análise direta de amostras sólidas sem a prévia dissolução das mesmas²⁵. Dentre esses métodos, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica tem provado ser uma das mais adequadas²⁶. Uma das desvantagens é que este método, geralmente, não possui a capacidade de informação multielementar, que é uma característica de grande importância, quando se requer uma informação rápida sobre vários analitos. Assim, o acoplamento de um forno de grafite a um instrumento de ICP-MS é uma maneira de minimizar este problema.

A espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS) permite a análise de pequenos volumes ou massas de amostra, sendo bastante adequada para a análise de sólidos, suspensões e amostras líquidas difíceis²⁷. Recentemente, tem aumentado o uso do vaporizador eletrotérmico (ETV) para a introdução de amostras sólidas em ICP-MS^{28, 29, 30}.

1.2 Amostragem direta de sólidos e suspensões

1.2.1 Amostragem direta de sólidos

Uma revisão sobre amostragem de sólidos foi realizada por Bendicho e Loos-Vollebregt²⁴, na qual a análise direta de sólidos e a técnica por suspensão são abordadas e comparadas, como também vantagens e desvantagens são discutidas. Uma breve revisão histórica da técnica de amostragem direta de sólidos também foi realizada. A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) é uma técnica muito atrativa para a análise direta de amostras sólidas do que por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) porque a amostra permanece na câmara de atomização por um longo tempo em comparação com amostragem em chama. Isso possibilita a decomposição mais completa de partículas sólidas de diferentes tamanhos e volatilidades, resultando em baixos limites de detecção quando comparados com a técnica em chama, o que é altamente desejável em determinação de traços. A integração do sinal analítico, rotina em ET AAS, minimiza ou evita dificuldades com partículas maiores. As vantagens oferecidas por esta metodologia são^{14, 24, 26}:

- i) rapidez, uma vez que o pré-tratamento da amostra é reduzido;
- ii) economia, pois o processo de digestão, além de extenso, requer também equipamentos e instrumentação adequados para tal;
- iii) melhores limites de detecção, pois a decomposição da amostra está relacionada com a sua diluição, o que indiretamente causa uma degradação no limite de detecção;
- iv) poucas possibilidades de perdas de analito ou retenção por resíduos insolúveis durante o pré-tratamento da amostra;
- v) o uso de reagentes corrosivos e perigosos é evitado.

Entretanto, algumas desvantagens não podem deixar de ser mencionadas como:

- i) a calibração não é tão simples quanto para soluções líquidas;
- ii) a pequena quantidade pesada a ser determinada pode não ser representativa da amostra;
- iii) excessivas interferências de fundo quando é usada a AAS;
- iv) os modificadores químicos são menos efetivos pois não interagem diretamente com o analito ocluído dentro das partículas da amostra;

- v) dependência do tamanho da partícula;
- vi) dificuldade com elementos menos voláteis;
- vii) precisão mais pobre em relação à análise da amostra líquida¹⁶.

A inserção de amostras sólidas no atomizador eletrotérmico pode ser realizada por meio da introdução direta da amostra sólida ou de uma suspensão da amostra sólida finamente dividida em um líquido diluente apropriado^{24, 31}.

1.2.2 Amostragem por suspensão

Bendicho e Loos-Vollebregt²⁴ concluíram em sua revisão, que a amostragem na forma de suspensão poderia fornecer um desempenho analítico melhor que a amostragem direta de sólidos, por causa da possibilidade de se variar a concentração da suspensão e porque a introdução da amostra na forma de suspensão pode ser automatizada. Sthepen *et al.*³² salientaram que a preparação de uma suspensão, usando material sólido finamente dividido facilita a introdução da amostra no forno, combinando as vantagens da amostragem sólida e líquida. Além disso, esta técnica permite a inserção de pequenas quantidades de amostra (μg a mg) utilizando os mesmos dispositivos disponíveis para amostras líquidas como os amostradores automáticos, pipetas e atomizadores. A maior vantagem é a possibilidade de calibração utilizando soluções aquosas.

A amostragem em suspensão foi empregada primeiramente em 1974, por Brady *et al.*³³ na determinação de Zn e Pb em folhas e sedimentos marinhos por ET AAS, simplificando extremamente o procedimento de preparação da amostra e evitando as desvantagens dos métodos de dissolução.

Entretanto, algumas variáveis devem ser observadas ao se trabalhar com amostras na forma de suspensão, tais como: (i) homogeneidade da amostra; (ii) necessidade de moagem e peneiramento; (iii) preparação da suspensão; (iv) agitação, homogeneização e estabilidade da suspensão; (v) extração do analito das partículas da amostra para a fase líquida da suspensão e (vi) influência do tamanho de partículas na sedimentação da suspensão e na eficiência de atomização³⁴.

A distribuição não homogênea do analito no material sólido e os erros associados a pesagem e operação de transferência na amostragem direta de sólidos são minimizados na amostragem em suspensão. Uma maneira conveniente de se contornar o problema da

homogeneidade é preparar uma suspensão de amostra sólida finamente dividida em meio líquido. A moagem e o peneiramento do material devem ser realizados com extremo cuidado, por causa do fato de que nestas etapas podem ocorrer problemas de contaminação da amostra³¹.

A suspensão deve ser estabilizada e/ou homogeneizada imediatamente antes do início das análises de modo a garantir a representatividade da amostra, sendo este, provavelmente, o fator mais crítico na amostragem em suspensão. Agentes estabilizantes, tais como o Triton[®] X-100^{35, 36}, o glicerol³⁵⁻³⁸ e outros são comumente usados. A necessidade de empregar os agentes estabilizantes decorre da taxa de sedimentação do material suspenso. Em soluções aquosas, o material sólido sofre uma rápida sedimentação, provavelmente devida a sua natureza hidrofóbica. A taxa de sedimentação depende da viscosidade do meio diluente, do raio das partículas da amostra e das densidades do meio diluente e do material sólido²⁴. Majidi e Holcombe³⁹ salientaram que o intervalo de tempo entre a mistura completa da suspensão e a remoção de uma alíquota para análise pode ser aumentado no caso de se empregar um meio altamente viscoso, com densidade similar àquela das partículas. Para a homogeneização da amostra, diversos dispositivos vem sendo empregados, tais como os agitadores magnéticos^{40, 41}, mistura por efeito Vortex⁴², agitação ultra-sônica^{40, 43, 44}, borbulhamento de gás⁴⁵ ou agitação manual^{46, 47}. A agitação ultra-sônica quando comparada com a agitação magnética e mistura pelo efeito Vortex, apresenta uma vantagem quando a suspensão é preparada em meio ácido, pois a ação do ultra-som pode aumentar a eficiência de extração do analito de interesse para a fase líquida, melhorando a precisão para as amostras menos homogêneas.

Bendicho e Loos-Vollebregt⁴⁵ reportaram um procedimento em que foi alcançada uma efetiva homogeneização da suspensão pela passagem de um fluxo de Ar através de um tubo capilar estreito introduzido dentro da suspensão. Este sistema permite a preparação da amostra diretamente nos copos amostradores, é de fácil manuseio e não requer o uso de agentes estabilizantes ou acessórios especiais para agitação. A homogeneização requer um tempo de borbulhamento de 30s. Entretanto, a efetividade da mistura depende do tamanho de partícula e características da amostra sólida.

O tamanho de partícula do material sólido utilizado para preparar uma suspensão pode influenciar a estabilização, sedimentação e eficiência de atomização da suspensão, o

que, por sua vez, influencia a precisão e a exatidão das medidas. É evidente que partículas menores facilitam a preparação da suspensão da amostra e melhoram a recuperação quantitativa do analito. Erros associados a partículas maiores (diâmetro $\geq 100 \mu\text{m}$) surgem da dificuldade de manter uma distribuição homogênea das partículas maiores em suspensão e da diminuição da eficiência de pipetagem. Por isso, a moagem da amostra original é usualmente requerida para se minimizar os erros, sendo que o intervalo de tamanho de partícula ótimo depende da composição da amostra^{18,24}.

Holcombe e Majidi³⁹ caracterizaram os erros associados à amostragem em suspensão, onde os erros podem surgir das incertezas no volume de amostra, no número de partículas presentes no volume de amostra e na variação da massa das partículas individuais. Eles concluíram que estes erros podem ser minimizados, trabalhando-se com partículas pequenas, suspensões mais concentradas e distribuição estreita do tamanho de partícula.

Nas suspensões, a solubilização do analito depende da matriz da amostra e do próprio analito, e também de outros parâmetros como de que forma o analito está ligado a matriz, o tamanho de partícula, a natureza e a concentração do diluente, a eficiência de homogeneização e o tempo de contato da amostra com o diluente. Uma extração parcial do analito a partir das partículas sólidas freqüentemente melhora a precisão, sendo que a eficiência de extração pode ser aumentada pelo uso de meio ácido. O meio ácido mais comum empregado para o preparo das suspensões é o de HNO_3 0,2 - 5,0% v/v para matrizes orgânicas e até 20% v/v para materiais geológicos. Entretanto, é comum encontrar na literatura várias misturas de ácidos (HNO_3+HCl ou $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HF}$) para o preparo das suspensões⁴⁸. No caso de matrizes ricas em matéria orgânica, a determinação de alguns elementos pode ser prejudicada. Logo, o preparo da suspensão requer uma digestão em presença de agentes oxidantes fortes, como a água régia. Nos sedimentos, é comum encontrar altas percentagens de sílica ou silicatos e neste caso, o uso do HF na suspensão é indicado para reduzir e/ou eliminar estes silicatos^{18,24}.

A análise de amostras de sedimento na forma de suspensões foi relatada em diversos trabalhos, tanto por F AAS⁴⁹⁻⁵³, quanto por ET AAS^{18, 54-59} e por ETV-ICP-MS^{3, 14, 21, 54, 60, 61}.

1.3 Instrumentação

1.3.1 Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado

A ICP-MS é tipicamente usada como uma técnica rápida de determinação multielementar de elementos traço e ultra-traço, permitindo um grande número de análises utilizando soluções, que são introduzidas no plasma por um nebulizador pneumático convencional^{14, 22, 60}. A ICP-MS combina o plasma indutivamente acoplado à uma fonte de radiofrequência de alta energia com um espectrômetro de massa para produzir, em um mesmo instrumento, um analisador elementar e isotópico⁶².

O rápido desenvolvimento da ICP-MS é devido às suas características favoráveis e únicas como análise multielementar; alta sensibilidade, na maioria dos casos, os limites de detecção são de 100 a 1000 vezes superiores àqueles que podem ser obtidos por ICP OES e por espectrometria de fluorescência atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-AFS), e medida da razão isotópica, o que permite a utilização rotineira de dados de razão isotópica e da técnica de diluição isotópica para solucionar e estudar problemas analíticos⁶³. Assim, a possibilidade de aplicar protocolos de diluição isotópica, determinação rápida de razões isotópicas, potencialidade de interfaceamento para sistemas de pré-concentração e especiação de elementos e uma variedade de acessórios para introdução de amostra, faz da ICP-MS uma ferramenta analítica poderosa para a avaliação de poluição por elementos no ambiente⁶².

A Figura 1 apresenta um esquema do espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado.

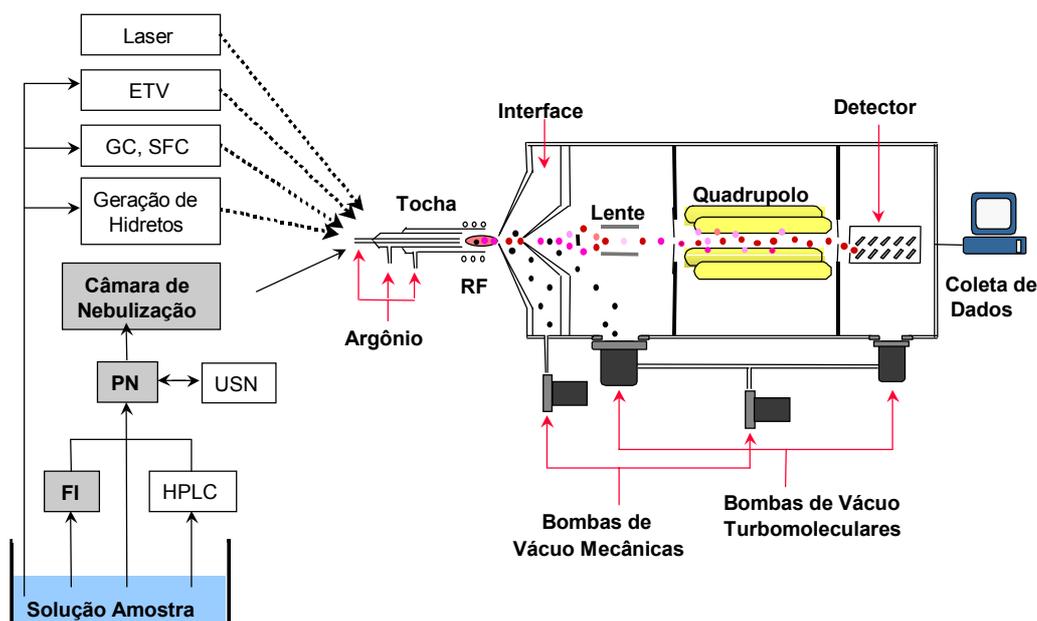


Figura 1. Esquema de um instrumento de ICP-MS, bem como os sistemas mais utilizados para a introdução da amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol líquido. Adaptada da referência 64.

Na análise convencional de soluções, a amostra é introduzida na região central do plasma à pressão atmosférica, onde a mesma é sequencialmente dissociada em átomos, e elementos com o primeiro potencial de ionização < 12 eV são eficientemente ionizados. A tocha é montada horizontalmente a menos de 1 cm do orifício de amostragem do cone da interface para a região de alto vácuo do espectrômetro de massa.

A maior inovação no desenho dos espectrômetros de massa com fonte de ICP é a interface entre o ICP e o espectrômetro de massa. Na interface, os íons produzidos no plasma à pressão atmosférica são extraídos e transportados para o analisador. Os projetos atuais minimizaram os efeitos de interferência espaço-carga no transporte de íons, que são observados nos primeiros estágios da extração de íons do plasma a alta temperatura para o vácuo (10^{-5} torr), da região do analisador do espectrômetro de massa. A interface consiste de dois orifícios que separam o plasma da óptica iônica do espectrômetro de massa.

Existem duas regiões na interface:

1. A região atrás do cone de amostragem externo é mantida a uma pressão de cerca de 1 torr. O orifício mais externo é aberto para o plasma a pressão atmosférica, mas é continuamente bombeado por uma bomba mecânica. Este orifício amostrador está

imerso na zona analítica do ICP. Íons positivos produzidos no plasma de argônio são transportados através da abertura estreita, que não é tolerante a soluções contendo altas concentrações de sais e ácidos.

2. A segunda região é chamada zona do silêncio. Nesta, o feixe proveniente do plasma expande a velocidades supersônicas e é amostrado pelo cone “*skimmer*”.

Os íons e gás do plasma passam para a região de vácuo mais alto. Na câmara de vácuo, a lente iônica focaliza os íons para o filtro de massa quadrupolar para análise de acordo com suas razões massa/carga. Após a separação de massa, os íons filtrados atingem um detector multiplicador de elétrons, que gera um sinal para cada íon que se choca contra sua superfície⁶².

1.3.2 Interferências em ICP-MS

Desde a primeira publicação em 1980 sobre ICP-MS, vários estudos tem sido reportados em relação aos fatores que afetam os sinais dos analitos bem como sua aplicação em análises inorgânicas de traços. Em ICP-MS, os sinais dos analitos não são influenciados somente pelos parâmetros operacionais do instrumento, mas também pela presença de elementos concomitantes, que podem originar potenciais interferências⁶⁵.

As interferências em ICP-MS são classificadas em espectrais e não-espectrais. As interferências espectrais são causadas pela sobreposição de íons com a mesma massa nominal do analito, devido à sobreposição de íons de dupla carga e íons poliatômicos, bem como íons hidróxido e óxido de elementos concomitantes, enquanto que as não-espectrais causam supressão do sinal do analito, na maioria dos casos, ou aumento da intensidade do sinal do analito, em poucos casos, devido à presença de elementos da matriz⁶⁶.

1.3.2.1 Interferências espectrais

Este tipo de interferência pode ser subdividido em quatro grupos:

1. sobreposição isobárica;
2. íons poliatômicos;
3. íons de óxidos refratários; e
4. íons de dupla carga.

Sobreposição isobárica

A interferência por sobreposição de massa ocorre quando dois elementos possuem isótopos de mesma massa ou diferindo muito pouco do analito de interesse e o analisador não consegue separar. Estas são facilmente previstas e bem documentadas, de modo que podem ser minimizadas pela utilização de isótopos alternativos ou equações matemáticas que permitem realizar as correções necessárias⁶⁶. Entretanto, deve-se ressaltar que, na prática, quando estas correções são aplicadas, uma certa quantidade de erro é sempre introduzida na medida. Além das metodologias descritas, a minimização das interferências deve seguir uma rotina analítica que inclui: i) eliminação dos efeitos de matriz via separação da matriz e pré-concentração do analito; ii) uso de diferentes métodos de introdução da amostra no plasma, os quais em geral mostram efeitos diferenciados; iii) uso de alternativas instrumentais diferentes como o uso de plasma frio, uso de diferentes misturas de gases e, ainda, uso de câmaras de nebulização refrigeradas. Em todos os casos, é necessário otimizar os procedimentos experimentais para evitar que a operação do instrumento possa tornar-se complicada e, simultaneamente, evitar que a sensibilidade seja prejudicada⁶⁷.

Íons poliatômicos

A interferência por íons poliatômicos resulta da combinação de duas ou mais espécies atômicas presentes no plasma. Em um plasma de Ar, elementos tais como H, O, N, Na, Cl, P, S, Ca, K e outros presentes no ambiente, além do próprio Ar, combinam-se para formar quantidades significativas de óxidos e outros íons⁶⁴. Outra fonte de íons poliatômicos pode ser a camada fronteira formada ao redor da borda da abertura do cone de amostragem (bainha), uma vez que o cone pode ser introduzido frio dentro do plasma, resultando na formação de uma camada fria, onde reações de recombinação podem acontecer⁶⁸. Finalmente, íons poliatômicos podem ser formados por reações de recombinação na região da interface entre os cones de amostragem e o “skimmer”⁶⁸. Inúmeros íons poliatômicos podem ocorrer, mas eles são mais significativos na razão m/z abaixo de 80. Assim, os sinais de espécies poliatômicas são somados ao sinal de muitos isótopos que são freqüentemente medidos e podem resultar em erros significativos se uma correção eficiente não for feita (separação de matriz, uso de equações matemáticas),

principalmente, quando baixas concentrações do analito forem medidas. A formação de íons poliatômicos e sua interferência depende de muitos fatores, entre eles, parâmetros de operação do plasma como potência da radiofrequência, vazão do gás nebulizador, sistema usado para introdução da amostra, natureza do ácido utilizado e a própria matriz^{66, 69}.

Íons de óxidos refratários

Em algumas matrizes, devem ser considerados os íons refratários, que podem formar-se como resultado da dissociação incompleta da matriz da amostra ou da recombinação dentro do plasma⁶⁴ e sempre resulta no aparecimento de interferências em 16, 32 ou 48 unidades de massa acima de M^+ , resultantes da formação de MO^+ , MO_2^+ e MO_3^+ , respectivamente. A formação desses íons dependerá da força da ligação do respectivo óxido⁶⁷.

Jarvis, Gray e Houk⁶⁴ apresentaram as diversas formas de correção para esse tipo de interferência, sendo muitas delas semelhantes à minimização de íons poliatômicos. Em especial, chamam a atenção para o caso da introdução de oxigênio dentro do plasma por meio da água, como vapor, e dentro de cada gota de aerossol produzida pelo nebulizador. Ainda, lembram que a água causa a redução de temperatura do plasma, porque uma certa energia é utilizada para dissociar as moléculas de água, resultando em uma significativa modificação no equilíbrio do plasma. Também, esses autores informam que em determinadas matrizes nas quais se pode prever a formação de óxidos refratários e nas quais não é possível se utilizar um isótopo alternativo, a forma mais efetiva de reduzir ou eliminar um problema de interferência é através da separação do analito da matriz, por exemplo, por meio de cromatografia de troca iônica, extração por fase sólida, extração com solvente e por co-precipitação⁶⁷.

Íons de dupla carga

Interferências espectrais devidas a íons de dupla carga são ocasionalmente observadas, especialmente para elementos tais como bário e estrôncio, que possuem potenciais da 2ª energia de ionização relativamente baixos⁶². Para o caso de plasma de argônio, somente aqueles elementos com uma energia de ionização secundária inferior à energia de ionização primária do argônio sofrerão alguma formação significativa de íons de

dupla carga. Baixas vazões de gás nebulizador aumentam a temperatura do plasma e podem permitir formação de íons de carga dupla. Em condições normais de operação, a formação de íons de dupla carga é geralmente menor que 1 %. Na prática, as interferências desse tipo resultam numa pequena perda do sinal e, portanto, da sensibilidade. Contudo, na maior parte dos casos o problema de interferência pode ser eliminado, examinando-se outro isótopo⁶⁷.

1.3.2.2. Interferências não-espectrais

As interferências não-espectrais podem ser divididas em duas categorias: (1) efeitos físicos resultantes de sólidos dissolvidos e não dissolvidos em solução; (2) supressão ou aumento do sinal do analito.

(1) Efeitos físicos: quando se emprega a nebulização pneumática, os efeitos físicos resultantes da quantidade de sólidos totais dissolvidos podem impossibilitar a análise de determinadas amostras, uma vez que pode ocorrer deposição de material sobre os orifícios dos cones de amostragem e o “skimmer”. A deposição de sais leva a um decréscimo do diâmetro de abertura, de modo que a sensibilidade piora e o sinal gradualmente diminui em função do tempo, afetando substancialmente o processo de amostragem⁶³. Portanto, recomenda-se que não sejam analisadas soluções com um conteúdo de sólidos dissolvidos superior a 0,2 % na solução da amostra⁶⁴. Além disso, conforme citado anteriormente para outros tipos de interferências, devem ser empregados outros métodos de introdução da amostra no plasma, ou realizar a separação prévia da matriz da amostra do analito em estudo⁶⁷.

(2) Efeitos de supressão e aumento do sinal: a matriz da amostra pode ter um grande efeito sobre a temperatura no plasma e, assim, na atomização, na excitação, e nas características de ionização do plasma. Os elementos com baixo potencial de ionização, e presentes em concentração considerável na solução da amostra, podem causar supressão do sinal do analito, resultando na supressão de formação de íons do analito⁶⁴,

A supressão do sinal também pode ser devida ao efeito espaço-carga, o qual ocorre porque o feixe de íons (eletricamente neutro) passa a ter um caráter positivo, após deixar o “skimmer”, pois o campo elétrico estabelecido pela lente iônica coleta íons e repele elétrons. Assim, na ausência de matriz estes íons positivos são, principalmente, Ar^+ e O^+ . Quando uma matriz é adicionada, o número de íons positivos no feixe extraído aumenta e, deste modo, estes íons repelem os íons do analito. Devido a que ocorre um aumento do efeito espaço-carga, o feixe iônico não é facilmente focalizado pela lente eletrostática e, conseqüentemente, não passa tão facilmente pelo “photon stop” e nem através da abertura diferencial do sistema de lentes. Os íons mais leves sofrem mais este efeito do que os mais pesados e, por isso, são preferencialmente perdidos a partir do feixe transmitido. Por outro lado, elementos da matriz mais pesados terão uma maior influência do que os mais leves, pois eles são mais efetivos em repelir os íons do analito, ou seja, os íons mais pesados são mais facilmente transmitidos para o separador de íons⁶⁸.

O aumento ou supressão do sinal também pode ser causado pela introdução de compostos orgânicos no plasma, ou mesmo soluções aquosas contendo compostos com carbono que, por sua vez, podem aumentar a eficiência de ionização, principalmente, dos elementos com alto potencial de ionização⁶⁶. Diversos íons poliatômicos que se formam a partir do carbono, por exemplo, $^{12}\text{C}^{12}\text{C}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ e $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, interferem sobre os isótopos ^{24}Mg , ^{44}Ca e ^{52}Cr , respectivamente. Além disso, as moléculas orgânicas, devido ao grande consumo de energia para sua dissociação, desestabilizam o plasma e, ainda, propiciam a formação de depósitos de carbono nos cones da interface e componentes da óptica iônica do instrumento. Entretanto, foi demonstrado que a adição de determinada quantidade de carbono no plasma contribui para o aumento da intensidade do sinal daqueles elementos com alto potencial de ionização (na faixa de 9 a 11 eV) e reduz a formação de alguns íons poliatômicos. Assim sendo, foi observado aumento da intensidade do sinal, principalmente para As, Hg e Se, devido à presença de glicerol, glicose e metanol e para As, I e Se na presença de metanol. Também, algumas espécies poliatômicas são minimizadas na presença de propanol, sendo isto atribuído por alguns autores, como resultado simultâneo do aumento da temperatura de ionização do plasma e diminuição da temperatura cinética do plasma, bem como, a reações competitivas na formação de certas espécies poliatômicas⁷⁰.

1.3.3 Métodos de introdução da amostra

A maioria das análises por ICP-MS são realizadas em soluções, usando-se nebulizadores pneumáticos convencionais. Este método é simples e de baixo custo, porém, é de baixa eficiência. Menos de 2 % da amostra introduzida no nebulizador alcança o plasma. Esta limitação não permite que o usuário tire um maior proveito dos baixos limites de detecção proporcionados pela ICP-MS. Outro problema encontrado com a nebulização de soluções é a limitação de tipos de amostras que podem ser introduzidas no plasma. Amostras sólidas requerem um pré-tratamento, tal como a decomposição ou extração, para deixá-las na forma de solução. Amostras com alto teor de sólidos dissolvidos podem obstruir o nebulizador, a tocha, ou os orifícios dos cones amostrador e *skimmer*, ou uma combinação de todos estes efeitos⁷¹. Entretanto, outras técnicas de introdução de amostras podem ser usadas para melhorar os limites de detecção e/ou remover ou reduzir interferências. Entre estas técnicas pode-se citar:

- ◆ Nebulização ultra-sônica
- ◆ Cromatografia
- ◆ Dessolvatação
- ◆ Vaporização eletrotérmica
- ◆ Ablação a laser
- ◆ Geração de hidreto ou vapor frio
- ◆ Injeção em fluxo

1.3.4 A vaporização eletrotérmica (ETV)

Em 1974, pesquisadores acoplaram um vaporizador eletrotérmico a um ICP OES, que resultou em um número significativo de publicações, mas o potencial da técnica não foi atingido e a sua popularização tem sido lenta. Assim, a ICP-MS ofereceu uma excelente oportunidade do acoplamento com plasmas de argônio, embora a técnica de ICP-MS, baseada em quadrupolo, não sendo considerada simultânea, é uma técnica seqüencial rápida, capaz de varrer o espectro em milisegundos e, permitindo, desta forma, medidas exatas de sinais transientes. A alta sensibilidade da ICP-MS, quando comparada com GF AAS em poder de detecção, também oferece a capacidade de medidas de razões isotópicas de elementos individuais. Esta combinação de atributos fortaleceu o desenvolvimento dessa

nova técnica, que pôde potencializar o alcance da química analítica, especialmente para a determinação de traços em micro-amostras⁷².

Gray and Date⁷³ apontaram que a origem de muitos sinais permanentes em ICP-MS provinha da água e resultam em grande população de hidrogênio e oxigênio no plasma, que é tipicamente 10^8 vezes maior que a quantidade de íons do analito. Assim, sugeriram que o ETV poderia eliminar a água, usada como solvente, e diminuir interferências.

Muitos trabalhos tem sido publicados usando a técnica ETV-ICP-MS tanto para a determinação de razões isotópicas⁷⁴⁻⁸⁰, como a determinação de elementos traço em vários tipos de amostras^{75, 76, 81-86}. A vaporização eletrotérmica em ICP-MS, apresenta muitas vantagens em relação à nebulização pneumática, técnica mais usual para introdução de amostras líquidas, como melhora na sensibilidade (limites de detecção de 10 a 100 vezes melhores), requer pequena quantidade de amostra, aumento no poder de detecção, aumento na eficiência de transporte do analito para o plasma (de 20 a 80 %), possibilita a análise de amostras líquidas complexas (amostras orgânicas, amostras com alto teor de sólidos, materiais tóxicos e radioativos), possui a capacidade de realizar a análise direta de sólidos ou suspensões e permite estudos de especiação^{14, 22, 60, 61, 72, 87-91}. Uma das desvantagens do uso da ETV como uma técnica de introdução de amostra no ICP pode-se citar o sinal de natureza transiente gerado pelo sistema. O tempo curto de trânsito do material vaporizado no plasma restringe o número de isótopos ou elementos que podem ser analisados no mesmo ciclo, permitindo a determinação simultânea de somente cerca de 4 a 6 elementos sem significativa perda em informação analítica. Uma segunda dificuldade comum a ETV é a reprodutibilidade mais pobre (tipicamente, um desvio padrão relativo, RSD, ao redor de 5 a 15%). Uma provável explicação para isto reside no fato de que, quando a temperatura do tubo de grafite eleva-se até à temperatura de atomização, o gás carreador que passa através dele se expande. O resultado disto é um aumento localizado na vazão do gás carreador, no momento em que o analito passa pelo plasma, causando problemas de estabilidade^{25, 91, 92}.

Um número de diferentes configurações para a ETV tem sido discutidas na literatura, usando como superfície de vaporização filamento ou plataforma de metal ou grafite e, também, tubo de grafite ou filamento metálico inserido dentro de um tubo de grafite. Nesses substratos de vaporização estão incluídos Re, W, Ta, e uma variedade de grafites desde o grafite cristalino recoberto piroliticamente até o carbono vítreo^{25, 72, 93}.

Trabalhos utilizando superfícies de vaporização metálica mostraram-se menos adequados do que o grafite pois o metal reage com o analito para formar compostos refratários. Filamentos de metais podem perder sua ductibilidade quando aquecidos até incandescência, e assim ficarem sujeitos à contaminação⁷². A maior desvantagem das superfícies metálicas é a razão de evaporação do metal em altas temperaturas, pois quantidades de metal que entram no plasma podem resultar num sobre-carregamento do plasma, causando sérios efeitos de matriz⁹³. Gregoire⁹⁴ demonstrou, que o carbono volatilizado do tubo de grafite a 2600 °C não causa supressão de sinal do analito. A formação de carbetos pode ser um problema quando se usa grafite, mas uma escolha cuidadosa da temperatura de vaporização junto ao uso de modificadores químicos podem minimizar os efeitos de formação de carbetos para muitos elementos⁷².

O primeiro ETV desenhado especificamente para uso como sistema de introdução de amostras para ICP-MS foi construído por Park *et al.* (1987, in: D. C. Gregoire, 1999⁷²), utilizando filamento de metal como superfície de vaporização. O sistema comercial atualmente disponível pela Perkin Elmer Corporation (HGA 600 MS), usado neste trabalho, utiliza tubos de grafite como superfície de vaporização e, está representado na Figura 2.

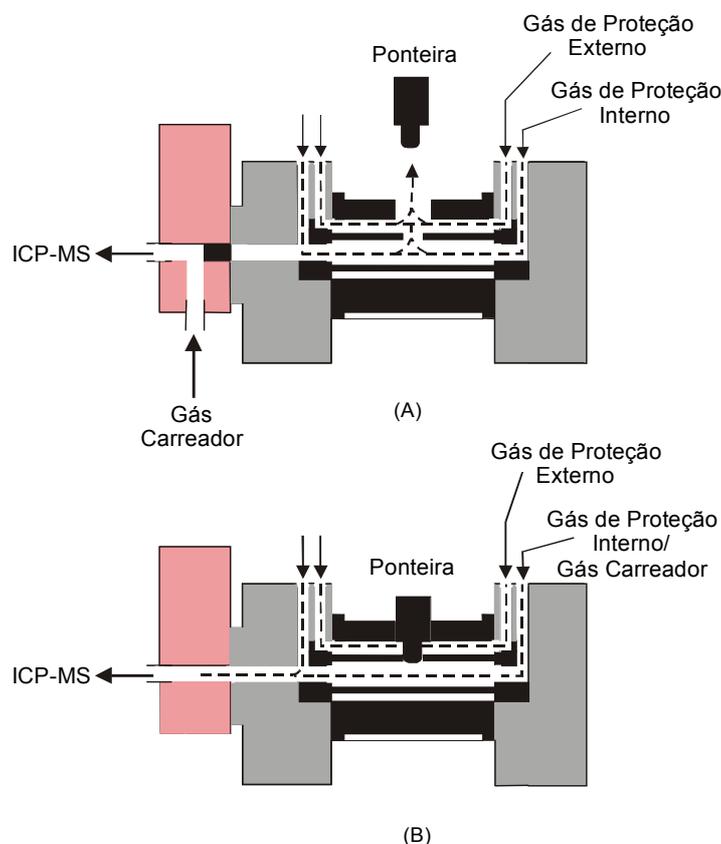


Figura 2. Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS, em (A) etapas de pré-tratamento e (B) etapa de vaporização. Adaptada da referência 95.

Neste tipo de vaporizador, a amostra é pipetada em um tubo de grafite que é aquecido eletricamente. Usando um programa de aquecimento por etapas, os processos de secagem, pré-tratamento térmico da matriz, e vaporização térmica são realizados sequencialmente. Um fluxo de gás inerte, tipicamente argônio, purga o tubo durante a secagem e pré-tratamento térmico para remover vapores dos componentes voláteis da matriz e o solvente, evitando a sua introdução no plasma durante a vaporização (Figura 2 A). Durante a etapa final de aquecimento (vaporização), o orifício do tubo de grafite é fechado por uma ponteira de grafite. Simultaneamente, a válvula de amostragem dirige o fluxo do gás carreador do ICP-MS para o forno e os analitos são vaporizados no fluxo de gás carreador e transportados para o ICP-MS para análise (Figura 2 B). A troca do fluxo do gás de purga interno para o ICP-MS ocorre rapidamente para evitar distúrbios no plasma e

na linha base do sinal. Uma vez que as etapas de vaporização e limpeza foram realizadas, o fluxo do gás carreador é novamente redirecionado e o fluxo interno do gás de purga no forno é dirigido para o tubo de grafite^{72, 93}.

Assim, a ETV-ICP-MS oferece a possibilidade de separação do analito do solvente e de alguns componentes da matriz, aplicando programas de temperatura-tempo na célula do vaporizador antes do analito ser transportado para o plasma, resultando na redução de interferências poliatômicas^{21, 87, 93, 96, 97}.

A perda de analito pelo transporte pode ser definida como a fração do analito vaporizado dentro da célula do ETV que não alcança o ICP para excitação ou ionização. Os conceitos de perdas de analito pelo transporte e eficiência de transporte numa célula de ETV foram discutidos inicialmente por Kirkbright *et. al.*⁹⁸⁻¹⁰⁰ em suas investigações sobre a vaporização da amostra de um bastão de grafite em ICP OES. Eles observaram que o sinal em altura de pico para Cd era menor quando vaporizado de uma solução ácida diluída do que quando era vaporizado de uma solução contendo grandes quantidades de Se ou U. Eles mostraram que o cádmio volatilizado, na ausência de Se, se condensava sobre a camada de vidro que revestia o bastão de grafite e também no tubo usado para o transporte do analito volatilizado para o ICP. Assim, o uso de Se promovia o transporte do cádmio da célula do ETV para o ICP, resultando em um aumento de sensibilidade. Outros trabalhos que tratam da perda do analito no transporte em ETV-ICP OES têm sido reportados¹⁰¹⁻¹⁰³.

Pesquisadores usando a ETV-ICP-MS têm também reportado alterações na sensibilidade dependentes da matriz. Park *et al.* (1986, in: R. D. Ediger, 1992⁹²), que foram os primeiros a otimizar uma célula de ETV acoplada a um ICP-MS, descobriram que matrizes contendo Pb e Cu aumentavam os sinais para Tl, enquanto que matrizes contendo Na causavam supressão do sinal. Em outro trabalho, Park *et al.*⁷⁵ estudaram a diferença entre efeitos de matriz na fase vapor daqueles que ocorrem em solução. O sinal para Cd aumentou na presença de Se, mas outras matrizes causaram supressão do sinal.

1.3.4.1 Modificadores e Carreadores

Os modificadores químicos são definidos de acordo com as recomendações da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada)¹⁰⁴: “Na ordem de influenciar os processos que ocorrem no atomizador, reagentes chamados modificadores químicos podem

ser adicionados, ajudando a reter o analito a temperaturas mais altas durante a pirólise, para remover concomitantes indesejáveis ou melhorar a atomização”.

Em 1986, Schlemmer e Welz¹⁰⁵ propuseram uma mistura de nitrato de paládio e nitrato de magnésio como um modificador químico adequado para mais de 20 elementos, resultando em temperaturas de pirólise entre 900 e 1400°C e temperaturas de atomização em torno de 2000°C, para os elementos investigados. A grande vantagem do uso do Pd-Mg é de ser considerado como um modificador universal, pois um único modificador pode ser usado para a maioria dos elementos e é amplamente aplicável para uma variedade de matrizes.

Schlemmer e Welz¹⁰⁵ fizeram uma lista de critérios para a seleção de um modificador ideal:

1. Possibilidade de pré-tratar termicamente o analito em temperaturas mais altas. Em muitos casos, grande quantidade de sais como cloreto de sódio ou uma matriz orgânica podem ser removidos. Uma temperatura de pirólise ≥ 1000 °C é geralmente necessária para reduzir significativamente a massa de concomitantes.
2. O modificador deve estabilizar uma grande variedade de elementos, tendo a facilidade de estabelecer métodos que permitam a determinação simultânea ou em seqüência de vários elementos na amostra.
3. O reagente deve estar disponível em alta pureza para prevenir altos valores de brancos.
4. O modificador, o qual é adicionado em excesso, não pode conter nenhum elemento que possa vir a ser determinado em nível de traço.
5. O modificador não deve diminuir o tempo de vida do tubo de grafite e da plataforma.
6. O modificador pode apenas dar uma contribuição mínima para a atenuação de fundo.

Uma revisão sobre o uso de modificadores químicos em solução em GF AAS foi feita por Tsalev *et al.*¹⁰⁶ e o emprego dessas substâncias em ETV-ICP-MS está relacionado com o seu uso em ET AAS.

Uma nova realidade no uso de modificadores químicos são os modificadores químicos permanentes, os quais são depositados na superfície dos tubos de grafite como um revestimento artificial, ou seja, uma camada metálica que pode ser formada pela pulverização catódica ou pela introdução da solução modificadora dentro do tubo ou plataforma de L'vov, ou ainda, pela impregnação do tubo ou plataforma com a solução modificadora, seguida de um tratamento térmico do tubo¹⁰⁷. O número de modificadores permanentes que podem ser usados em potencial está confinado a aproximadamente 19 elementos: os metais nobres de alto ponto de fusão como os do grupo da platina (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru) e os elementos que formam carbetos (Mo, Nb, Re, Ta, Ti, V, W, Zr, Hf, B, Si), podendo ser empregados individualmente ou combinados^{17, 21, 23, 76, 87-89, 93, 97, 98, 106, 108-112}.

A modificação da superfície de um atomizador de grafite apresenta muitas vantagens, quer pelo aumento da vida útil do tubo, ou pela sua estabilidade operacional. Estes pontos positivos maximizam a sensibilidade na determinação para diversos elementos. Além disso, uma melhora na precisão dos dados é obtida e também uma eliminação das impurezas voláteis presentes nos modificadores, resultando em menores sinais para o branco^{106, 107}.

Shuttler *et al.*¹¹³ utilizaram pela primeira vez o termo “modificador permanente”, eles aplicaram uma única injeção manual de 50 µg Pd + 50 µg Ir sobre a plataforma integrada de L'vov de um tubo atomizador de grafite aquecido transversalmente (THGA), tendo sido possíveis até 300 ciclos completos na determinação de As, Bi e Se por meio da técnica de geração de hidreto (HG GF AAS), sem renovar o revestimento.

A modificação química refere-se a uma alteração deliberada das propriedades térmicas do analito, componentes da matriz ou superfície de vaporização pela adição de uma substância estranha ou um outro gás além do Ar para o transporte. Dentro do contexto de ETV-ICP-MS, modificação química também se refere a alterações nas propriedades do transporte do vapor do analito. Então, modificadores químicos podem ter ambos efeitos físicos e químicos, melhorando as condições para a determinação de um analito em uma matriz específica⁷².

Um dos benefícios da adição de modificadores é estabilizar o analito e permitir a eliminação dos componentes mais voláteis da matriz, melhorando a separação do analito e matriz durante as etapas de secagem e pirólise e também reduzindo perdas antes da etapa de

vaporização, pela prevenção de reações de hidrólise que podem expelir o analito pela co-volatilização com os produtos da hidrólise. Por outro lado, modificadores podem ser adicionados para aumentar a volatilidade do analito e promover a vaporização do analito antes dos componentes da matriz e prevenir ou reduzir a interação do analito com o grafite que formam compostos refratários⁷².

Muitas publicações tem sido realizadas sobre o uso de modificadores. Kirkbright e Snook¹⁰⁰, foram os primeiros a usarem Freon para aumentar a volatilidade do W vaporizado de uma superfície de carbono por ETV-ICP OES, que mais tarde foi aplicado na determinação de W em amostras geológicas⁸¹. R. D. Ediger (1992, *in* D. C. Gregoire, 1999⁷²) usou o Freon para determinar elementos refratários como U, Th e elementos terras raras (REE). Para a determinação de metais do grupo da platina, Gregoire⁸² demonstrou que a adição de Ni como modificador químico aumentou a sensibilidade por um fator de 9,4. Gregoire⁷⁶ também estudou os efeitos da adição de uma variedade de modificadores (NaCl, tiouréia, 8-hidroxiquinoleína, Ni, Se e Te) na determinação de Os por ETV-ICP-MS. Um aumento em 17 vezes na sensibilidade para Os foi atingida com o uso de 2 µg de Te como modificador químico. Byrne *et al.*¹¹⁴ pesquisou o uso de ácido ascórbico como modificador químico para reduzir perdas de Mn durante a pirólise pela diminuição lenta da hidrólise do MgCl₂ e assim prevenir perdas do analito por co-volatilização com o HCl liberado. Este exemplo ilustra o uso de modificadores químicos para estabilizar componentes da matriz.

A alta sensibilidade da ETV-ICP-MS e seu uso para análise multielementar tornam necessárias algumas condições para o uso de modificadores químicos. Os modificadores devem ser de alta pureza, e livres de elementos que possam interferir com os analitos de interesse. O modificador deve beneficiar um grande número de analitos evitando o uso de diferentes modificadores para análises multielementares⁷².

Algumas vezes um carreador especial é adicionado juntamente com o modificador químico. Carreadores físicos são comumente usados em ETV-ICP-MS para reduzir perdas de analito devidas a sua condensação nas diferentes partes da célula do ETV ou na linha de transferência que conecta o ETV ao ICP-MS. Kántor¹¹⁵ propôs que a amostra é transportada para o plasma como pequenas partículas formadas por auto-nucleação do vapor da amostra. Os aglomerados, que são formados por colisões na fase vapor, agem como núcleos de condensação e crescem até o ponto em que se condensam. Em geral, a condensação do

analito sobre os núcleos estáveis, formados pelas espécies presentes no forno, melhoram a eficiência de transporte do analito, resultando num efeito carreador. De acordo com Ediger e Beres⁹² é provável que o modificador vaporizado, presente em quantidades maiores que o analito, condense em material particulado mais rapidamente do que o analito. Então o vapor do analito condensa, preferencialmente, sobre as partículas do modificador do que sobre os componentes frios da célula do vaporizador. As melhoras no transporte do analito, proporcionada pelos carreadores físicos, dependem das quantidades dos carreadores utilizadas, bem como da concentração do analito.

Gregóire *et al.*¹¹⁶ observaram em seus estudos referentes à eficiência de transporte para Mo, In, Tl e Bi que, quando o analito foi vaporizado em tubo de grafite novo, sem carreador físico, a eficiência de transporte para o plasma foi de cerca de 10 %. Aproximadamente 70 % do total de analito vaporizado ficou depositado na válvula do vaporizador, 19 % na linha de transporte e 1 % nos componentes da tocha. O uso de carreadores e a co-vaporização da matriz juntamente com o analito, assegurou uma eficiência de transporte de aproximadamente 25 %.

Alguns carreadores físicos usados em ETV-ICP-MS foram adotados em função de seu uso em ET AAS, onde eles são empregados para alterar as características físicas e químicas da amostra, analito e/ou superfície de vaporização²¹. Carreadores físicos usados em ETV-ICP-MS incluem substâncias como NaCl, carbono, Mg(NO₃)₂, Pd(NO₃)₂, PdCl₂, e misturas de sais como no material certificado de água do mar NASS-3^{21, 92}. Ediger e Beres⁹² estudaram o efeito de Pd e Mg, Te e NaCl como modificadores, na determinação de mais de 20 elementos por ETV-ICP-MS. Gregóire *et al.*¹¹⁷ estudaram o efeito de uma mistura de Mg(NO₃)₂/Pd(NO₃)₂ na determinação de Ag, Pb e Sn. A adição de microquantidades desse modificador resultou em um aumento em até 5 vezes na sensibilidade e também melhorou o desvio padrão relativo. Hughes *et al.*¹¹⁸ observaram um aumento na eficiência de transporte de 10 analitos de diferentes volatilidades, utilizando material de referência certificado de água do mar como carreador.

Muitos estudos em relação ao transporte do analito em ETV-ICP-MS tem envolvido o uso de soluções aquosas^{93, 118-120}. Resultados obtidos por Gregóire *et al.*²² sugerem que diferenças no transporte do analito são observadas quando se comparam amostras em suspensão e padrões aquosos. Isso é evidenciado pelos altos resultados obtidos para

amostras em suspensão quando quantificados contra padrões aquosos de calibração. Essa diferença no transporte do analito causada pela presença da matriz, pode ser compensada pela adição de um carreador físico ou pela remoção de parte da matriz antes da etapa de vaporização, para assegurar que o transporte do analito na suspensão seja o mesmo que nos padrões, facilitando a quantificação com o uso de soluções aquosas para a calibração.

1.3.4.2 Técnicas de calibração em ETV-ICP-MS

Em ETV-ICP-MS, como em outras técnicas para análise direta de amostras sólidas, a calibração é uma tarefa difícil. Padrões com matriz similar à amostra a ser analisada nem sempre estão disponíveis, e, por outro lado, processos de ganho ou supressão de sinal diferem de uma matriz para outra, tornando difícil o uso de um método de calibração para um dado analito em qualquer tipo de amostra. Assim, é importante avaliar o desempenho de qualquer método de calibração cuidadosamente para garantir a exatidão e precisão dos resultados obtidos¹²¹.

Os diferentes métodos de calibração usados em ETV-ICP-MS são calibração externa com soluções aquosas ou amostras sólidas (materiais de referência certificados, CRMs), uso de padrão interno, adição de analito e diluição isotópica (ID)¹²¹.

A. Calibração externa com soluções aquosas

A análise quantitativa por calibração externa é um método amplamente usado de determinação de concentração de elementos em amostras, a partir da curva de calibração construída com soluções padrão contendo o elemento de interesse. As soluções padrão são preparadas dentro do intervalo de concentração esperado para o analito. Em condições ideais, os dados medidos resultam em uma função linear exata e a concentração do analito é determinada por regressão linear⁶⁴.

Numa situação ideal, padrões e brancos deveriam conter exatamente a mesma concentração de todos os componentes da amostra, exceto do elemento a ser analisado. Por este motivo, na análise de amostras reais, os erros são causados devido aos efeitos de matriz, uma vez que a curva de calibração com soluções aquosas não é linear. Na análise de sólidos na forma de suspensões, as diferenças de transporte, quando se comparam as suspensões das amostras com as soluções de calibração, são mais acentuadas, devido à

presença da matriz sólida. A diferença pode ser minimizada pela adição de um carreador físico ou pela remoção de parte da matriz antes da etapa de vaporização. Esta “modificação padrão” tem sido amplamente realizada pela adição de NaCl, água de mar certificada diluída, paládio, entre outros. Embora não ocorra diferenças na eficiência de transporte entre padrões e amostras, o uso dessa estratégia de calibração pode não ser adequado pois, efeitos de matriz podem não ser suprimidos (ou compensados), e, conseqüentemente, outro método de calibração tem de ser usado^{64, 121, 122}.

B. Calibração externa com sólidos (materiais de referência)

Assim como para todas as técnicas com amostragem de sólidos, também para amostragem de sólidos em ETV-ICP-MS, uma calibração com exatidão e precisão não é óbvia. Wang *et al.*¹²³ concluíram que a calibração externa usando CRMs com composição e nível de concentração do analito similares ao da amostra devem ser usados para se obter exatidão e precisão máximos. Este fato tem sido confirmado por outros pesquisadores^{124, 125}, embora com algumas desvantagens. A ETV-ICP-MS utilizando CRMs como padrões não pode ser considerada uma técnica independente, pois usa valores certificados baseados em resultados obtidos por outros laboratórios usando diferentes técnicas. Além disso, a incerteza da concentração certificada de um analito é sempre muito maior do que a incerteza da concentração em solução padrão aquosa. Tem sido demonstrado que o uso de um padrão interno também é necessário para se obter resultados mais exatos e precisos. Finalmente, a principal desvantagem, mesmo nos dias de hoje, é que não estão disponíveis materiais de referência apropriados para todos os tipos de amostras^{121, 125}.

Um método muito usado para minimizar efeitos de matriz, bem como flutuações de sinal ou efeitos de transporte da amostra, é o método do padrão interno^{64, 122}.

C. Padrão interno

A adição de padrão interno não pode ser considerada um método de calibração, mas, um complemento da calibração externa com soluções aquosas ou materiais de referência certificados. Tem sido observado que componentes da matriz podem modificar as condições do plasma, e, portanto, podem ocorrer supressão ou aumento dos sinais dos analitos. Usando um padrão interno, pode ser feita uma correção aceitável, permitindo,

assim, o uso de padrões aquosos¹²¹. Nesse método, uma concentração conhecida e igual de um elemento referência, diferente do analito, é adicionada às amostras, padrões e brancos. Este método permite a correção de flutuações do sinal, devida a parâmetros instrumentais, entre as medidas das soluções, além de minimizar variações sistemáticas do sinal em amostras e soluções de calibração provocadas por efeitos de matriz. O sinal do analito é dividido pelo sinal do padrão interno e esta razão é usada, subsequentemente, como sinal analítico. A escolha do padrão interno é definida pelos seguintes requisitos: i) o elemento não deve estar presente na amostra; ii) deve ter massa próxima a do analito; iii) deve ter energia de ionização próxima a do elemento a ser determinado e iv) não deve sofrer ou causar interferências espectrais⁶⁸. Obviamente, não existe um padrão interno ideal, mas seu uso pode auxiliar na resolução de alguns problemas como tem sido demonstrado em algumas publicações^{124, 126, 127}.

Em ICP-MS, costuma-se usar ródio ou índio como padrão interno, pois estes elementos estão posicionados na região central do espectro de massas, possuem apenas um isótopo dominante ($^{103}\text{Rh} = 100\%$; $^{115}\text{In} = 95,7\%$) e são quase 100% ionizados⁶⁴. Vários outros elementos, como ^{45}Sc , ^{89}Y e ^{209}Bi , ou mesmo soluções multielementares de padrões internos podem ser empregadas em ICP-MS, afim de abranger a faixa do espectro de massas que contém o analito¹²². Por este método, minimiza-se não só efeitos de matriz, mas também flutuações de sinal. A principal vantagem deste método é proporcionar uma melhora na exatidão e precisão das análises⁶⁸.

D. Método da adição de analito

O método da adição de analito com soluções aquosas é outra técnica que tem sido usada para calibração em amostragem de sólidos na forma de suspensões por ETV-ICP-MS^{128, 129}. Esta técnica assume características de transporte idênticas para soluções e suspensões⁹⁰. De acordo com Majidi e Miller-Ihli¹³⁰ a adição de analito pode fornecer resultados analíticos mais exatos, porque resulta em medidas na mesma matriz, o que pode compensar variações na condição da superfície do vaporizador e no comportamento do analito. O inconveniente da técnica é que, para cada replicata da amostra, uma curva diferente deve ser preparada, tornando o método bastante demorado para análise de rotina. A adição de analito com uma única solução de calibração, com⁴⁴ e sem padrão interno¹³¹,

foi usada⁴⁴ como técnica de calibração em amostragem direta de sólidos por ETV-ICP-MS, fornecendo bons resultados. Entretanto, os desvios padrão relativos (RSD) variaram entre 10 a 20 %.

E. Diluição isotópica (ID)

A diluição isotópica (ID) baseia-se na medida da mudança da razão das intensidades do sinal para dois isótopos selecionados de um elemento de interesse, após a adição de uma quantidade conhecida (“spike”) de um isótopo enriquecido e estável do elemento que deve ser determinado. A medida permite o cálculo da concentração do elemento na amostra e é aplicado para qualquer elemento que tenha dois isótopos estáveis. Pela medida da razão alterada entre os dois isótopos é possível calcular a concentração do elemento de interesse na amostra original, de acordo com a equação 1:

$$C = \frac{M_s K (A_s - B_s R)}{W(BR - A)} \quad (1)$$

onde C é a concentração do analito $\mu\text{g g}^{-1}$, M_s é a massa do isótopo enriquecido adicionado em μg , K é a razão entre as massas atômicas do elemento natural e do elemento no material enriquecido, A_s é a abundância do isótopo de referência no material enriquecido, B_s é a abundância do isótopo enriquecido no material enriquecido, R é a razão isotópica alterada obtida experimentalmente, entre o isótopo enriquecido e o isótopo de referência, corrigida pela discriminação de massa, W é a massa da amostra em g, B é a abundância natural do isótopo enriquecido e A é a abundância natural do isótopo de referência^{42, 82, 122, 132}.

As etapas em uma análise por diluição isotópica são: (1) preparo de uma solução da amostra sem “spike”, cuja finalidade é estimar a concentração do analito presente e, assim calcular a massa do “spike” necessária para que a razão isotópica alterada seja próxima de 1, e também medir a razão do sinal do par de isótopos propostos. Esta medida fornece informações sobre interferências isobáricas, pois uma diferença significativa entre o valor medido e o valor esperado, baseado nas abundâncias naturais, é um indicativo desta interferência, que pode ser corrigida nos instrumentos modernos. É importante a escolha de isótopos que estejam livres de interferência espectral, pois, podem degradar a exatidão de

uma análise por diluição isotópica; (2) preparo de uma solução da amostra após a adição do “spike” isotópico enriquecido. Os materiais enriquecidos podem ser normalmente adquiridos sob a forma de metal, óxido e sal, sendo que, a partir destes uma solução é adequadamente preparada e estocada. Os isótopos enriquecidos devem ser adicionados à amostra, sempre que possível, ainda na primeira etapa de preparação da mesma. Isto deve ser feito para que haja “equilibração” entre a amostra e o material enriquecido antes da medição, e assim anular erros devidos a perdas do analito e tornar a forma química do analito e “spike” a mais semelhante possível; (3) medida da razão alterada, por meio da realização de varreduras repetidas com tempo de permanência curto sobre cada um dos isótopos. A etapa final é o cálculo do resultado de acordo com a equação 1. Os valores de A_s e B_s são fornecidos pelo fabricante do material enriquecido e estes dados são utilizados para se determinar a massa atômica do material enriquecido e calcular o valor de $K^{64, 122, 132}$.

As principais vantagens do uso da diluição isotópica são a compensação de perdas parciais do analito durante a preparação da amostra, já que estas irão afetar igualmente os dois isótopos, desde que estas perdas ocorram após ter sido estabelecida a “equilibração” do analito na mistura do “spike” com a amostra; compensação de interferências não-espectrais (formação de óxidos e íons poliatômicos e de carga dupla envolvendo o próprio analito, flutuação do plasma, instabilidade do sistema e supressão de ionização), já que se mede a razão entre os isótopos e esses efeitos são cancelados. A diluição isotópica é um método de padronização interna ideal, pois um isótopo do próprio elemento age como padrão interno. A combinação destes fatores faz com que a diluição isotópica seja um método de calibração que proporciona os resultados mais exatos e precisos. A diluição isotópica é especialmente importante na análise de amostras, quando várias etapas de preparação são envolvidas, ou seja, é útil para se determinar a concentração de um elemento em uma amostra que deve ser submetida a um tratamento químico antes da análise e/ou para se medir a concentração de um elemento com alta exatidão e precisão. A complexidade dos procedimentos de preparação da amostra depende do analito e da matriz, da exatidão e precisão requeridas, assim como, do tipo de espectrômetro de massa utilizado^{122, 130, 132}.

Por outro lado, a grande desvantagem da ID é que o método não é aplicável e elementos monoisotópicos. Idealmente, os elementos a serem determinados devem ter, pelo menos, dois isótopos livres de interferências isobáricas e poliatômicas, ou a um nível que

possam ser adequadamente corrigidas e da disponibilidade de isótopos enriquecidos e certificados^{122, 132, 133}.

As principais causas de erro em ID-ICP-MS são: efeito espaço-carga, descalibração do quadrupolo e tempo morto do detector¹³⁴ distribuição irregular dos íons no canal central do plasma¹³⁵; interferência espectral sobre um dos isótopos envolvidos⁶⁴ contaminação e quantidade inadequada de isótopo enriquecido adicionado à amostra^{131, 136, 137}. Quando o fator de correção for muito diferente da unidade, possivelmente, um ou mais destes fatores podem estar influenciando significativamente o resultado¹³². Portanto, antes de se adicionar o material enriquecido, a amostra deve ser previamente analisada para se verificar possíveis interferências espectrais (verificando se a razão medida não se distancia significativamente da razão isotópica natural) e também para estimar a quantidade apropriada de material enriquecido que deve ser adicionado a mesma^{64, 131, 136, 137}.

Em geral, deve-se adicionar uma quantidade de material isotópico enriquecido de modo que a nova razão isotópica seja próxima de 1. A aproximação das intensidades dos dois isótopos envolvidos ($R = 1$) possibilita a obtenção de bons resultados porque a propagação de erro é menor^{131, 136, 138}. Por outro lado, quando a concentração do elemento a ser determinado está próxima do limite de detecção, R deve ser maior que 1, podendo variar de 3 a 10, para diminuir a imprecisão devida ao ruído¹³⁹. Aproximar as intensidades dos sinais dos dois isótopos envolvidos minimiza erros devido às contagens estatísticas dos íons que chegam ao detector¹³², ou seja a imprecisão das medidas aumenta quando a quantidade de íons que chega ao detector diminui. Além disso, a exatidão dos resultados requer que a razão isotópica alterada seja significativamente diferente, tanto da natural quanto da do “spike”. Para tornar possível a aproximação das contagens é, portanto, necessário que entre os dois isótopos medidos, o isótopo enriquecido seja sempre o de menor abundância natural¹⁴⁰.

Outra causa de erro sistemático em ID é o tempo morto do detector. O tempo morto do detector é o tempo requerido para a detecção e o registro eletrônico de um pulso provocado por um íon. Se outro íon atinge a superfície do detector, dentro deste intervalo requerido para registrar o pulso do primeiro íon, o segundo íon não será detectado e, deste modo, a taxa de contagem observada será mais baixa do que a real¹⁴¹⁻¹⁴⁴. Assim, o tempo morto pode gerar desvios nos resultados da razão isotópica, pelo menos, para razões

isotópicas que diferem muito de 1, quando um multiplicador de elétrons é utilizado como detector¹⁴¹⁻¹⁴⁴. A correção da taxa de contagem, necessária para compensar o efeito do tempo morto do detector, passa a ser mais crítica quando ultrapassa 10^6 contagens por segundo (cps)¹⁴⁵⁻¹⁴⁷. Portanto, diluir a solução da amostra é um procedimento recomendado¹⁴⁰.

Deve ser ressaltado que nos instrumentos mais modernos a estabilidade é maior e a sensibilidade é melhor. Entre as melhorias que foram realizadas, pode-se citar a minimização do efeito espaço-carga pela calibração da lente iônica para todo o espectro de massa. Neste sistema, o potencial é variado em função do todo o espectro de massa e é obtida uma curva, que possibilita um ajuste da lente a cada instante, no potencial onde a máxima intensidade de sinal é obtida para cada valor m/z , o que melhora a sensibilidade e a precisão na análise¹³².

Outros fatores que levam a resultados inexatos e imprecisos são as interferências provocadas pelo efeito espaço-carga e as espectrais, sendo que a extensão das mesmas é dependente do tipo de instrumento e amostra analisada. Entretanto, as interferências espectrais, em alguns casos, podem ser corrigidas através de equações matemáticas elementares. Este procedimento foi adotado, por exemplo, para corrigir interferência do ^{204}Hg sobre o ^{204}Pb ¹⁴⁸.

Quando a contaminação não é devida a componentes da amostra, a correção pode ser feita com o branco. Em ambos os casos a correção só é possível se a razão analito/espécie interferente for suficientemente alta. Assim sendo, um branco deve sempre ser medido durante as etapas de preparação da amostra, sendo que resultados exatos e precisos são obtidos quando a intensidade do sinal do analito no branco for em torno de 1 % da intensidade do sinal do analito na amostra^{132, 140}. Quando a intensidade do sinal dos isótopos envolvidos for muito baixa, com contagens ao nível do branco e a matriz for complexa, a composição do branco torna-se importante, pois pode ocorrer supressão de sinal do analito na solução da amostra, diferentemente do que ocorre na solução do branco, fazendo com que o sinal do analito no branco seja maior do que o sinal do analito na amostra, tornando inadequado o procedimento de descontar o branco. Neste caso, a descontaminação do sistema de introdução da amostra e vidraria deve ser rigorosa^{132, 140}.

A técnica ICP-MS utilizando o método da diluição isotópica tem sido empregada na análise de amostras de diferentes naturezas, envolvendo elementos de quase todos os grupos da tabela periódica, conforme a literatura^{132, 133, 149}.

A calibração por ID é usualmente aplicada para análise de soluções, e mesmo quando ETV foi usada para introdução da amostra em ICP-MS, muitos autores preferiram trabalhar com soluções quando usaram ID para a calibração¹⁵⁰⁻¹⁵². Porém, a calibração por ID também tem sido aplicada para a análise direta de amostras sólidas e suspensões, embora a condição para a completa “equilibração” entre a amostra e o “spike” não seja totalmente efetuada¹⁴. A primeira aplicação da ID como técnica de calibração para ETV-ICP-MS usando amostragem direta de sólidos foi publicada por Vanhaecke *et al.*¹²⁵. Também, Jiang *et al.*^{59, 88, 153-156} publicaram uma série de trabalhos, nos quais a ID foi usada para a determinação de elementos traço em suspensões de amostras de solo, sedimento, cinzas de carvão e materiais biológicos. Maia *et al.* publicaram trabalhos utilizando a técnica de ID na análise de amostras de sedimentos¹⁴ e carvão¹⁵⁷, também como suspensões. Mais recentemente, Tibi *et al.*¹⁵⁸ determinaram elementos traço em diferentes amostras sólidas em pó por ablação a laser acoplada a um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS), usando a ID como técnica de calibração. Verifica-se assim, que a técnica de calibração por ID tem sido usada com grande eficiência na análise direta de amostras sólidas e suspensões, tornando-se uma ferramenta valiosa como procedimento de calibração. Investigações aprofundadas são necessárias para se estudar os processos fundamentais que ocorrem durante a “equilibração” entre a amostra e o “spike” na amostragem direta de sólidos ou suspensões¹⁵⁸.

2. Proposta de Trabalho

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de metodologias para a determinação de metais traço em amostras de sedimentos na forma de suspensão por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS). Duas técnicas diferentes de calibração foram investigadas: a calibração externa com padrões aquosos e a diluição isotópica. Os metais escolhidos As, Pb, Se e Sn (calibração externa) e Cd, Cu, Pb, Se e Tl (diluição isotópica) são metais de interesse ambiental, sendo altamente tóxicos.

Para a calibração externa foram investigados vários parâmetros como programa de temperatura do forno, uso de modificador permanente e carreador, vazão do gás carreador, massa do carreador físico (NaCl) e o efeito das concentrações dos ácidos nítrico e fluorídrico no preparo das suspensões e, para a diluição isotópica, foram também investigados a influência da variação de diferentes parâmetros tais como, temperaturas de pirólise, modificadores e tamanhos de partícula das amostras.

3. Materiais e Métodos

3.1 Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas em um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado da Perkin-Elmer Sciex modelo Elan 6000 (Thornhill, Toronto, Canada), equipado com um vaporizador eletrotérmico modelo HGA 600 MS, e um amostrador automático modelo AS 60, para introdução da amostra, ambos da Perkin-Elmer. A conexão do vaporizador eletrotérmico com o ICP-MS foi feita usando um tubo de politetrafluoretileno de 100 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro interno. Foi utilizado argônio com pureza de 99,996 % (White Martins, São Paulo, Brasil). Tubos de grafite recobertos piroliticamente (Perkin Elmer B009-1504), e ponteiros de grafite eletrolítico (Perkin Elmer B050-8371) foram usados. O instrumento foi otimizado para máxima sensibilidade para íons M^+ , e mínimos sinais para M^{2+} , MO^+ e *background* em $m/z = 220$, usando nebulização pneumática convencional. A vazão do gás carreador foi otimizada após o acoplamento do ETV ao ICP-MS. As condições operacionais para o ICP-MS são mostradas na Tabela 1, e o programa de temperatura do vaporizador eletrotérmico é apresentado nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 1. Parâmetros operacionais do ICP-MS.

Potência da radiofrequência	1000 W
Vazão dos gases:	
Principal	15 L min ⁻¹
Intermediário	1,2 L min ⁻¹
Carreador	0,98-1,04 L min ⁻¹
Cones: amostrador e skimmer	Pt
Unidade de medida	Área do pico
Resolução	0,7 u (10 % altura do pico)
Varreduras por leitura	1-2
Dwell time	25 ms
Leituras por replicata	100-150
Auto lens	On

Tabela 2. Programa de temperatura do ETV usando a calibração externa

Etapa	Temperatura, °C	Tempo da rampa, s	Tempo de permanência, s	Vazão do gás, mL min ⁻¹
Limpeza	2450	1	10	300
Resfriamento	20	1	10	300
Secagem	90	10	15	300
Secagem	130	10	10	300
Pirólise	800	5	30	300
Resfriamento	20	2	10	300
Vaporização ^a	2300	0,5	8	150
Resfriamento	20	2	10	300

^a Leitura nesta etapa

Tabela 3. Programa de temperatura do ETV usando a calibração por diluição isotópica

Etapa	Temperatura, °C	Tempo da rampa, s	Tempo de permanência, s	Vazão do gás, mL min ⁻¹
Limpeza	2450 ^b , 2650 ^c	1	10	300
Resfriamento	20	1	10	300
Secagem	90	5	15	300
Secagem	130	10	10	300
Pirólise	400 ^d , 800 ^e	10	30	300
Resfriamento	20	5	10	300
Vaporização ^a	2300	0,5	8	150
Resfriamento	20	2	10	300

^a Leitura nesta etapa; ^b temperatura de limpeza com o uso de Ru como modificador permanente; ^c temperatura de limpeza com o uso de Pd em solução; ^d temperatura de pirólise para Cd, Se e Tl; ^e temperatura de pirólise para Cu e Pb.

3.2 Materiais e soluções

Ácido nítrico de grau analítico (Carlo Erba, Milão, Itália, N° 408015) e ácido fluorídrico (Merck, Darmstadt, Alemanha, N° 334) foram purificados por destilação abaixo do ponto de ebulição (“sub-boiling”) usando um destilador de quartzo, e um de politetrafluoretileno, respectivamente (ambos da Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). A água foi purificada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA), resultando numa água com resistividade de 18 MΩ cm.

Todos os materiais, copos de polietileno do amostrador e peneiras foram previamente lavados em água corrente e sabão neutro diluído (Extran) e, após, colocados em Extran diluído onde ficaram por, pelo menos 24 horas. Após a lavagem com água corrente e desionizada os materiais de vidro, os copos de polietileno do amostrador automático e os frascos de poli(propileno) foram mantidos em ácido nítrico 20 % v/v, por

no mínimo 48 horas, sendo, posteriormente, lavados abundantemente com água desionizada.

3.3 Calibração externa

O Ru como modificador permanente foi selecionado pela eficácia do seu uso em ET AAS, na determinação de alguns elementos como As, Pb, Sn e Sb¹⁵⁹. O modificador químico permanente foi aplicado em um tubo de grafite recoberto piroliticamente, pipetando-se 40 µL de uma solução de Ru 500 mg L⁻¹ (Fluka, Buchs, Switzerland, N° 84033), e o tubo foi submetido a um programa de temperatura mostrado na Tabela 4; este procedimento foi repetido 25 vezes, resultando em uma massa total de 500 µg de Ru no tubo. A solução de NaCl usada como carreadora, foi preparada a partir do NaCl Suprapur® (Merck, N° 6521). Soluções padrão estoque mono-elementares, 1000 µg mL⁻¹, foram preparadas a partir de reagentes de alta-pureza Spex (Edison, NJ, USA); PLK10-As (As₂O₃), PLK10-Pb [Pb(NO₃)₂], PLK10-Se (Se elementar) e PLK10-Sn (Sn elementar) em ácido nítrico 2 % v/v. Os volumes de amostra e carreador, 10 µL, foram dispensados no tubo de grafite pelo amostrador automático e submetidos ao programa de temperatura da Tabela 2. Os isótopos medidos foram ⁷⁵As, ²⁰⁸Pb, ⁸²Se e ¹¹⁸Sn. Os seguintes materiais de referência certificados foram analisados: MESS-2, PACS-2 e HISS-1 Marine Sediments (National Research Council Canada), SRM 2704 Buffalo River Sediment e SRM 1646a Estuarine Sediment (National Institute of Standards and Technology) e RS-4 River Sediment proveniente de um teste de certificação¹⁶⁰.

Tabela 4. Programa de temperatura para tratamento do tubo de grafite com Ru como modificador permanente

Temperatura, °C	Tempo de Rampa, s	Tempo de permanência, s	Vazão do gás, mL min ⁻¹
90	5	15	250
120	15	10	250
140	25	15	250
1000	10	10	0
2000	0	5	250
20	1	10	250

3.3.1 Preparo das suspensões

As amostras de sedimento foram moídas em gral de ágata e passadas por peneira de poliéster com tamanho de malha $\leq 50 \mu\text{m}$. As suspensões foram preparadas pela mistura de pelo menos 50 mg de sedimento com 2,5 mL de HNO_3 65 % m/m, 0,5 mL de HF 40 % m/m e 12 mL de água desionizada em tubos de polipropileno e colocadas em um banho ultra-sônico por 30 minutos. Após, os volumes foram levados à marca de 50 mL, com água, obtendo-se uma concentração na suspensão de 1 mg mL^{-1} e concentração final de 5% v/v e 1 % v/v em ácidos nítrico e fluorídrico, respectivamente. As suspensões foram deixadas em descanso por pelo menos 8 h, manualmente agitadas e despejadas nos copos amostradores, onde foram homogeneizadas com fluxo constante de argônio ($0,4 \text{ L min}^{-1}$) antes de serem pipetadas no forno de grafite.

3.4 Diluição isotópica

As seguintes soluções foram empregadas como modificadores químicos/carreadores: (a) modificador em solução: Pd (na forma de nitrato) a 0,01 % em HNO_3 2 % v/v obtido por diluição de solução estoque de Pd a $10,0 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ (Merck, N° B936989) em HNO_3 15 % v/v; (b) modificadores permanentes: Ir (na forma de cloreto) e Ru (na forma de cloreto), em solução 500 mg L^{-1} , preparada por diluição 1 + 1 de solução estoque $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em HCl 1M (Fluka, Buchs, Switzerland, N° 58195 e N° 84033, para Ir e Ru, respectivamente). O modificador permanente foi aplicado em tubo de grafite recoberto piroliticamente pipetando-se $40 \mu\text{L}$ de solução, e o tubo foi submetido a um programa de temperatura mostrado na Tabela 4.

Os materiais isotópicos enriquecidos eram procedentes do Cambridge Isotope Laboratories Inc. (Andover, MA, USA). Soluções estoque, 10 mg L^{-1} de Cu e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd, Se e Tl, foram preparadas por dissolução dos materiais enriquecidos sólidos (^{111}CdO , ^{63}Cu (metal), $^{206}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ^{77}Se e $^{203}\text{Tl}_2\text{O}_3$) com ácido nítrico e diluídas em ácido nítrico 5 % v/v. As abundâncias dos isótopos enriquecidos eram: 97,02 % de ^{111}Cd , 99,89% de ^{63}Cu , 99,76 % de ^{206}Pb , 94,30 % de ^{77}Se e 96,27 % de ^{203}Tl .

As seguintes razões isotópicas foram medidas: $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$, $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$, $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, $^{77}\text{Se}/^{82}\text{Se}$ e $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$. A razão das intensidades dos sinais dos isótopos na amostra, sem a

adição do isótopo enriquecido, foi comparada com a razão natural para verificar a ocorrência de interferências espectrais e discriminação de massa.

Os seguintes materiais de referência certificados foram analisados: MESS-2 e PACS-2 Marine Sediments (National Research Council Canada), SRM 2704 Buffalo River Sediment, SRM 1646a Estuarine Sediment (National Institute of Standards and Technology) e RS-3 River Sediment proveniente de um teste de certificação¹⁶⁰.

3.4.1. Preparo das suspensões

As amostras de sedimento foram moídas em um gral de ágata e passadas através de peneira de poliéster com diferentes tamanhos de malhas ou seja, $\leq 36 \mu\text{m}$, $\leq 50 \mu\text{m}$, $\leq 85 \mu\text{m}$. A amostra original, sem moagem prévia, foi também analisada.

As suspensões foram preparadas, misturando-se aproximadamente 10 ou 100 mg de sedimento (para Cu ou Pb, respectivamente) e aproximadamente 250 mg de sedimento (para Cd, Se e Tl) com 0,5 mL de ácido nítrico concentrado, 0,1 mL de ácido fluorídrico concentrado e o volume foi levado a 5 mL com água desionizada. A mistura foi deixada em um banho ultra-sônico por 30 min e, após, foi aquecida em um banho de água a 60 °C por 120 min. Após resfriamento, o volume foi levado a 10 mL, obtendo-se uma concentração final de de 5 % v/v e 1 % v/v em ácidos nítrico e fluorídrico, respectivamente. As suspensões foram deixadas em descanso por, pelo menos, 12 horas a temperatura ambiente. A Figura 3 mostra, esquematicamente, a preparação da amostra para as análises por diluição isotópica. A solução do isótopo enriquecido foi adicionada durante o preparo inicial da suspensão, antes de colocar o frasco no ultra-som. As quantidades do isótopo enriquecido adicionadas às suspensões da amostra, mostradas na Tabela 5, foram calculadas para se obter uma razão isotópica alterada próxima a 1, sempre que possível, para a maioria das amostras. Com exceção para o ^{63}Cu , pois nesse caso, a razão isotópica foi maior que 3 para todas as amostras, uma vez que esse isótopo é o de maior abundância natural. Para cada amostra, as suspensões foram preparadas em triplicata: duas com e outra sem adição do padrão isotópico enriquecido, acompanhadas de uma solução do branco. Antes de serem analisadas, as suspensões foram manualmente agitadas e despejadas nos copos amostradores, onde foram homogeneizadas com fluxo constante de argônio ($0,4 \text{ L min}^{-1}$) antes de serem pipetadas no forno de grafite.

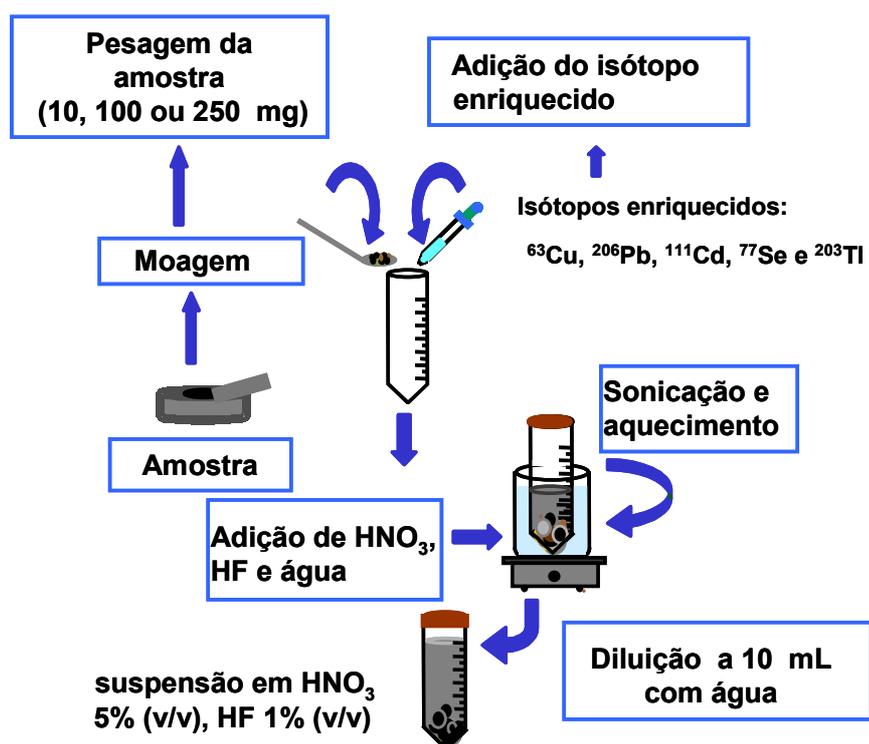


Figura 3. Preparação da amostra para as análises por diluição isotópica.

Tabela 5. Massas do material isotópico enriquecido adicionado à amostra para diluição isotópica

Amostra	Massa de material enriquecido, ng				
	^{111}Cd	^{63}Cu	^{206}Pb	^{77}Se	^{203}Tl
Estuarine Sediment	6,25	855	335	1,27	60
MESS-2	12,5	920	625	2,5	110
RS-3	-	1350	365	-	-
Buffalo River	150	845	455	3,8	120
PACS-2	87,5	725	520	2,5	70

4. Resultados e Discussão

4.1. Calibração externa

O material de referência certificado de sedimento MESS-2 foi usado para as otimizações de vários parâmetros tais como, programa de temperatura do forno, o uso de modificador e carreador, a influência da vazão do gás carreador, massa do carreador físico e o efeito das concentrações dos ácidos nítrico e fluorídrico no preparo das suspensões.

4.1.1. Programa de temperatura do forno

A Figura 4 mostra as curvas de pirólise para As, Pb, Se e Sn na suspensão do sedimento marinho MESS-2, preparada como descrito no item 3.3.1, bem como em uma solução aquosa, contendo aproximadamente a mesma concentração dos analitos e a mesma concentração dos ácidos na suspensão do sedimento marinho. As curvas para a suspensão e para a solução aquosa foram obtidas sem modificador e carreador, e com Ru como modificador permanente, juntamente com 1 µg de NaCl, usado como carreador físico.

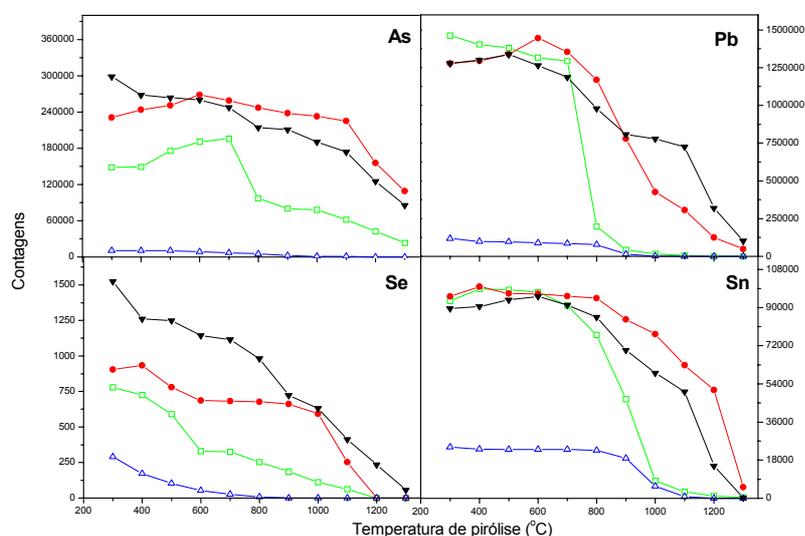


Figura 4. Curvas de pirólise para suspensão de sedimento marinho MESS-2 e solução aquosa contendo As, Pb, Se e Sn; 500 µg de Ru como modificador permanente e 1 µg de NaCl como carreador; (—□—) suspensão sem modificador e carreador, (—△—) solução aquosa sem modificador e carreador (—●—) suspensão Ru + NaCl e (—▼—) solução aquosa Ru + NaCl. Temperatura de vaporização 2300 °C; vazão do gás 1,21 L min⁻¹.

Sem modificador e carreador, as intensidades dos sinais para todos os analitos foram muito maiores quando comparadas com as da solução aquosa, indicando que concomitantes da suspensão agem como modificadores e/ou carreadores, o que também pode ser observado nos sinais transientes mostrados na Figura 5 A-B. Claramente, soluções padrão aquosas não podem ser usadas para calibração em análises por suspensão sem a adição de um modificador/carreador. Entretanto, usando Ru como modificador permanente juntamente com NaCl como carreador físico, as intensidades dos sinais em ambos os meios, suspensão e solução aquosa, foram muito próximas, particularmente em certas temperaturas de pirólise. Este comportamento é claramente demonstrado pelos sinais transientes mostrados na Figura 5 C-D. Em relação aos sinais transientes mostrados na Figura 5, é interessante notar que sem modificador e carreador, um pico duplo é observado para Pb na suspensão, mas não na solução aquosa, que poderia indicar dois diferentes mecanismos de vaporização ou duas espécies de Pb na suspensão. Na presença de modificador e carreador, além dos dois picos encontrados para a suspensão sem modificador e carreador, aparece um “ombro” subsequente (Figura 5 C), ou um novo pico (Figura 5 D) para Pb, sugerindo um terceiro mecanismo de vaporização devido à presença do modificador e/ou carreador. O uso de modificador permanente juntamente com NaCl e uma temperatura de pirólise compromisso de 800 °C foram escolhidos para os posteriores experimentos, esperando que a calibração contra padrões aquosos pudesse ser usada nessas condições. É também interessante notar que para temperaturas abaixo de 800 °C, o efeito do modificador e/ou carreador na intensidade do sinal para a suspensão é mais evidente para As e Se do que para Pb e Sn, o que pode significar que estes átomos pesados, gerados a partir da suspensão, são menos dependentes do uso do modificador e/ou carreador físico.

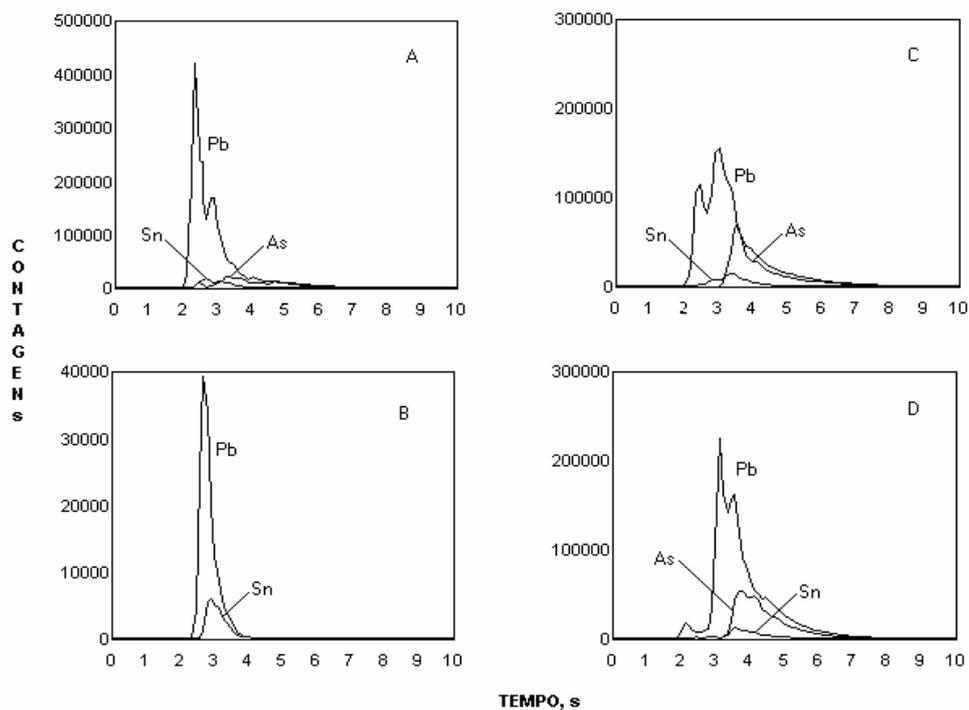


Figura 5. Sinais transientes de As, Pb e Sn em ETV-ICP-MS, 500 μg de Ru como modificador permanente e 1 μg de NaCl como carreador: (A) suspensão MESS-2 sem modificador e sem carreador adicionados, (B) solução aquosa sem modificador e sem carreador adicionados, (C) suspensão MESS-2 Ru + NaCl e (D) solução aquosa Ru + NaCl. As temperaturas de pirólise e vaporização foram 800 $^{\circ}\text{C}$ e 2300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Ediger e Beres⁹² relataram que os intervalos ótimos de temperaturas de vaporização, ou seja, as temperaturas nas quais os elementos apresentam sinais, em área do pico, dentro de 25 % do máximo observado estavam entre 1800-2800 para As, 1600-2800 para Se e 1400-2800 para Pb. Assim a temperatura de 2300 $^{\circ}\text{C}$, escolhida neste trabalho, situa-se no intervalo ótimo para evaporar os analitos estudados.

4.1.2. Influência da vazão do gás carreador

Como mostrado na Figura 6, para MESS-2, usando as condições selecionadas no experimento anterior, as intensidades dos sinais para os analitos aumentaram com o aumento da vazão do gás carreador, até um máximo em torno de 1,2 L min^{-1} , e permaneceu praticamente constante para vazões maiores. Uma vazão de 1,21 L min^{-1} (1,06 L min^{-1} da vazão do gás carreador do plasma mais 0,15 L min^{-1} da vazão do gás interno do vaporizador) foi escolhida para todos os experimentos. As intensidades dos sinais para As e

Se são mais dependentes da vazão do gás carreador do que para os analitos mais pesados, Pb e Sn. Vazões muito altas podem deslocar a zona de amostragem para a parte mais fria do plasma, que está mais sujeita a interferências²¹.

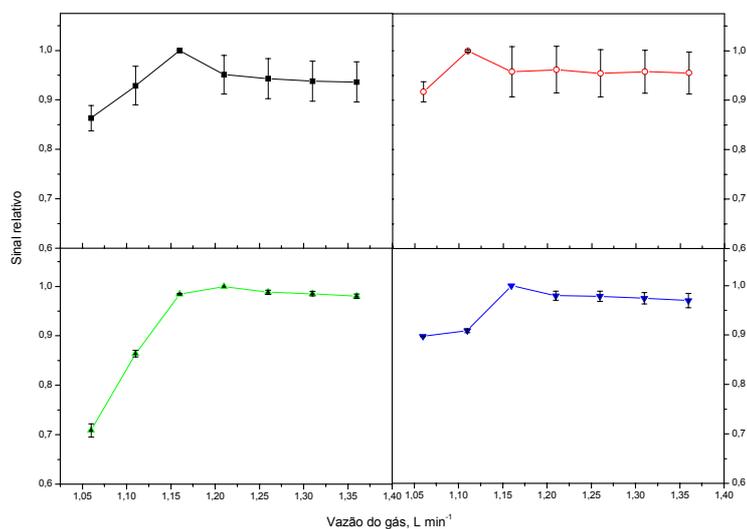


Figura 6. Efeito da vazão do gás sobre as intensidades dos sinais para (—■—) As, (—○—) Pb, (—△—) Se e (—▼—) Sn usando suspensão de sedimento MESS-2, Ru como modificador permanente e 1 µg de NaCl como carreador. As temperaturas de pirólise e vaporização foram 800 °C e 2300 °C, respectivamente. As barras de erro indicam ± 1 desvio padrão.

4.1.3. Efeito da massa do carreador físico

Alguns carreadores físicos usados em ETV-ICP-MS foram adotados como resultado de seu uso em ET AAS, quando foram empregados para alterar características físicas e químicas da amostra, analito e/ou superfície do tubo, ou seja, podendo tornar o transporte do vapor do analito para o plasma mais eficiente²¹. A diferença de transporte do analito pode ser observada, quando se comparam os sinais analíticos em suspensões da amostra e em soluções de calibração aquosas. A presença da matriz residual na suspensão pode produzir aumento do sinal do analito. Esta diferença nos sinais pode ser minimizada pela adição de um carreador físico ou removendo-se mais eficientemente a matriz antes da etapa de vaporização, para assegurar que o transporte do analito seja o mesmo para as suspensões e para as soluções de calibração, facilitando a calibração com padrões aquosos²³.

O efeito da massa de NaCl, usado como carreador físico, sobre as intensidades dos sinais dos analitos em solução aquosa é mostrado na Figura 7. As intensidades aumentaram significativamente até em torno de 0,5-1,0 µg NaCl e diminuíram levemente para massas

maiores. Uma vez que todo o Cl é provavelmente eliminado do forno durante a etapa de pirólise¹⁶¹, tanto o efeito carreador para massas pequenas de NaCl, como a supressão de sinal para massas maiores de NaCl podem ser devidos à presença de Na, que permanece no forno após a pirólise e é vaporizado juntamente com os analitos. Este mecanismo foi proposto anteriormente para As, Pb, Mn e Se em suspensões de carvão²¹. Uma massa de carreador de 1,0 µg de NaCl foi adotada para compensar as diferenças no transporte dos analitos para o plasma entre a suspensão e a solução de calibração, permitindo assim o uso de calibração externa com soluções aquosas.

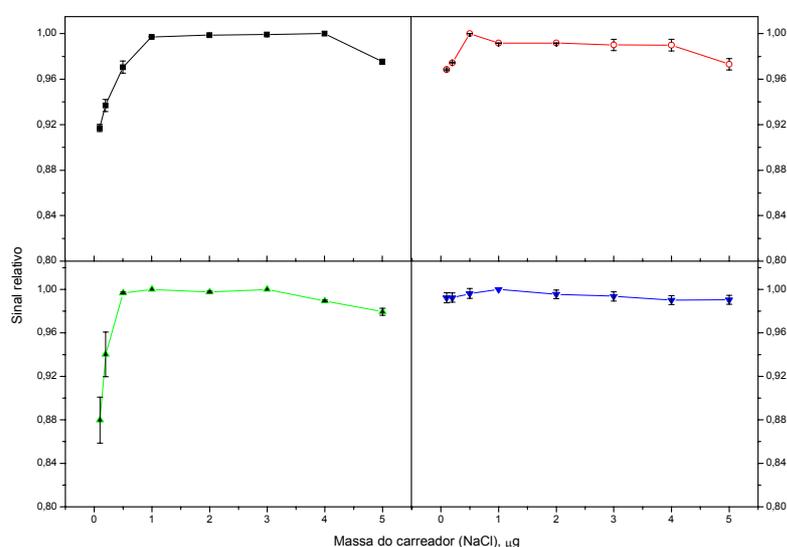


Figura 7. Efeito da massa de NaCl sobre as intensidades dos analitos para (—■—) As, (—○—) Pb, (—△—) Se e (—▼—) Sn em solução aquosa usando Ru como modificador permanente. As temperaturas de pirólise e vaporização foram 800 °C e 2300 °C, respectivamente. Vazão do gás 1,21 L min⁻¹. As barras de erro indicam ± 1 desvio padrão.

4.1.4. Efeito da concentração dos ácidos no preparo das suspensões

Diferentes diluentes tem sido reportados para a preparação de suspensões não só por agirem como meio diluente, mas também, como agentes extratores, melhorando a exatidão e precisão. O ácido nítrico diluído é o diluente mais usado tanto para matrizes orgânicas como inorgânicas. Ele atua como um agente oxidante e pode ser considerado como um modificador químico, também. Além disso, o ácido nítrico pode aumentar de forma eficiente a extração do analito das partículas sólidas da suspensão para a fase aquosa da suspensão, aumentando a estabilidade da suspensão e melhorando a precisão. As

concentrações de ácido nítrico usualmente utilizadas no preparo de suspensões variam de 0,5 a 5 % v/v, sendo menos agressivo quando comparado com outros ácidos. Contudo, concentrações muito maiores que 2 % v/v podem causar danos no atomizador¹⁸.

Por outro lado, quando se analisa matrizes como solos, sedimentos, vidros etc., o uso de ácido fluorídrico se faz necessário, pois essas matrizes apresentam uma alta quantidade de sílica, que causa rápida deterioração do tubo de grafite e atomizador, devida à formação de SiC em temperaturas maiores que 1650 °C. O uso de HF é recomendado pois, remove a sílica durante o ciclo de aquecimento pela formação do composto volátil SiF₄, aumentando o tempo de vida útil do tubo. Também auxilia na solubilização da matriz, aumentando a extração do analito para o meio líquido e/ou melhorando a liberação do analito devido a redução do tamanho das partículas¹⁸. A Tabela 6 apresenta a quantidade de sílica ou silício nos materiais de referência certificados analisados nesse trabalho.

A concentração ácida no preparo das suspensões pode influenciar a extração dos analitos para a fase aquosa bem como a precisão^{2,14,18,21,60,88,162,163}. O efeito da concentração de ácido nítrico, mantendo a concentração de HF em 1 % v/v, para a suspensão de MESS-2 é mostrado na Figura 8. Para As e Se, as intensidades dos sinais aumentaram com o aumento da concentração de HNO₃ até em torno de 4 % v/v, enquanto que para Pb e Sn, as intensidades dos sinais aumentaram até em torno de 5 % v/v. Estes resultados podem sugerir que As e Se são mais lábeis do que os analitos mais pesados, o que não foi confirmado pela análise da fase aquosa das suspensões. Uma concentração de HNO₃ 5 % v/v foi escolhida para todos os experimentos.

Tabela 6. Quantidade de SiO₂ ou Si nos materiais de referência certificados de sedimento

Amostra	SiO₂ (%)
MESS-2	59,4 ± 2,3
PACS-2	59*
HISS-1	93*
SRM 2704	29,08 ± 0,13
SRM 1646a	40,0 ± 0,16

* Valor informado

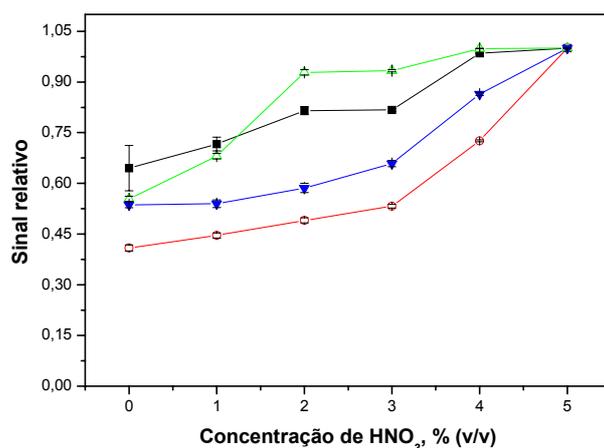


Figura 8. Efeito da concentração de HNO₃ nas intensidades dos sinais para (—■—) As, (—○—) Pb, (—△—) Se e (—▼—) Sn em suspensão de sedimento MESS-2 usando Ru como modificador permanente e 1 µg de NaCl como carreador. As temperaturas de pirólise e vaporização foram 800 °C e 2300 °C, respectivamente. Vazão do gás 1,21 L min⁻¹. Concentração de HF 1% v/v. As barras de erro indicam ± 1 desvio padrão.

O efeito da concentração de HF sobre as intensidades dos sinais dos analitos na suspensão de MESS-2 é mostrado na Figura 9, usando uma concentração de HNO₃ 5 % v/v. Para As, Pb e Sn, as intensidades aumentaram com o aumento da concentração de HF, com uma tendência de nivelamento para concentrações acima de 1 % v/v. O efeito para Se foi menor. Uma concentração de HF 1 % v/v foi adotada para todos os experimentos.

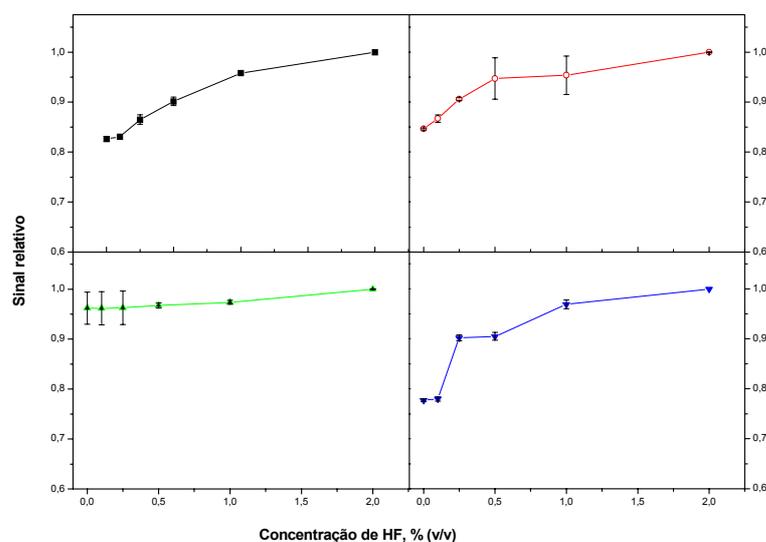


Figura 9. Efeito da concentração de HF nas intensidades dos sinais para (—■—) As, (—○—) Pb, (—△—) Se e (—▼—) Sn em suspensão de sedimento MESS-2 usando Ru como modificador permanente e 1 µg de NaCl como carreador. As temperaturas de pirólise e vaporização foram 800 °C e 2300 °C, respectivamente. Vazão do gás 1,21 L min⁻¹. Concentração de HNO₃ 5% v/v. As barras de erro indicam ± 1 desvio padrão.

4.1.5. Extração dos analitos para a fase aquosa

Suspensões de MESS-2, PACS-2, HISS-1, SRM 2704, SRM 1646a e RS-4 foram preparadas de acordo com o procedimento descrito no item 3.3.1. Após 24 h, as suspensões foram centrifugadas e os sobrenadantes foram analisados.

Tabela 7: Extração dos analitos para a fase aquosa, em % m/m, conforme procedimento de preparo das suspensões descrito no item 3.3.1. (n=3)

Amostra	As	Pb	Se	Sn
MESS-2	99	98	89	82,3
PACS-2	91	99	79	88
HISS-1	98	98	-	-
SRM 2704	95	94	91	91
SRM 1646a	92	97	92	89
RS-4	91	98	90	90

As recuperações dos analitos na fase aquosa, mostradas na Tabela 7, indicam uma extração quase quantitativa para As e Pb, e uma eficiência de extração de 79-92 % para Se e Sn. Por causa das altas recuperações, um tamanho de partícula ≤ 50 µm foi considerado adequado, e outros tamanhos não foram investigados nesta parte do trabalho.

4.1.6. Parâmetros de mérito e resultados

As curvas de calibração foram obtidas com soluções aquosas, contendo 5 % v/v de ácido nítrico e 1 % v/v de ácido fluorídrico, usando as condições otimizadas para a determinação simultânea dos 4 analitos, incluindo tubo de grafite tratado com Ru e 1 µg de NaCl como carreador. Os parâmetros de mérito são apresentados na Tabela 8. Os coeficientes de correlação, r^2 , foram todos maiores que 0,999 dentro dos intervalos de concentração das curvas de calibração (1-30 µg L⁻¹ de As, 1-200 µg L⁻¹ de Pb e 0,5-20 µg L⁻¹ de Se e Sn). Os limites de detecção calculados como três vezes o desvio padrão do sinal do branco dividido pela inclinação da curva de calibração, foram em níveis de sub-µg g⁻¹. Esses limites de detecção podem ser melhorados pelo uso de suspensões mais concentradas, o que não foi investigado neste trabalho.

Tabela 8. Parâmetros de mérito do método proposto

Isótopos	Inclinação, (µg g ⁻¹) ⁻¹	r^2	Limite de detecção, µg g ⁻¹	Intervalo de concentração linear, µg L ⁻¹
⁷⁵ As	1,60 x 10 ⁷	0,9999	0,17	1 – 30
²⁰⁸ Pb	4,36 x 10 ⁷	0,9997	0,3	1 – 200
⁸² Se	2,31 x 10 ⁶	0,9999	0,05	0,5 - 20
¹¹⁸ Sn	2,19 x 10 ⁷	0,9995	0,28	0,5 - 20

As suspensões de vários materiais de referência foram analisadas, usando as condições de compromisso otimizadas, calibração externa com soluções aquosas no mesmo meio ácido e usando o mesmo modificador e carreador. As concentrações encontradas estiveram em quase todos os casos dentro do intervalo de confiança dos valores certificados, como mostradas na Tabela 9, indicando que diferenças no transporte do analito do vaporizador para o plasma foram compensadas pela adição de um carreador físico. Também, as concentrações obtidas foram concordantes com os valores certificados de acordo com o teste *t*-Student para um nível de confiança de 95 %. Os desvios padrão relativos estiveram entre 1 % e 12 %, demonstrando uma boa precisão, particularmente para análises em suspensões.

Tabela 9: Concentrações obtidas (média \pm um desvio padrão), em $\mu\text{g g}^{-1}$, para As, Pb, Se e Sn, em sedimentos certificados. (n=5).

Amostra	As	Pb	Se	Sn
MESS-2				
Certificado	20,7 \pm 0,8	21,9 \pm 1,2	0,72 \pm 0,09	2,27 \pm 0,42
Determinado	22,0 \pm 0,6	21,8 \pm 1,9	0,67 \pm 0,05	2,43 \pm 0,19
RSD (%)	3	9	7	8
PACS-2				
Certificado	26,2 \pm 1,5	183 \pm 8	0,92 \pm 0,22	19,8 \pm 2,5
Determinado	25,3 \pm 1,0	183 \pm 7	0,77 \pm 0,09	22,1 \pm 0,7
RSD (%)	4	4	12	3
HISS-1				
Certificado	0,801 \pm 0,099	3,13 \pm 0,40	0,050 \pm 0,007	0,11*
Determinado	0,88 \pm 0,01	3,41 \pm 0,3	< LOD	< LOD
RSD (%)	1	9	-	-
SRM 2704				
Certificado	23,4 \pm 0,8	161 \pm 17	1,12 \pm 0,05	9,5*
Determinado	22,4 \pm 1,7	163 \pm 14	1,10 \pm 0,06	10,5 \pm 0,5
RSD (%)	8	9	6	5
SRM 1646a				
Certificado	6,23 \pm 0,21	11,7 \pm 1,2	0,193 \pm 0,028	1*
Determinado	6,25 \pm 0,40	11,9 \pm 1,0	0,21 \pm 0,02	1,18 \pm 0,09
RSD (%)	6	8	10	8
RS-4 ^a				
Certificado	17,2 \pm 0,3	81,1 \pm 0,9	-	8,33 \pm 0,60
Determinado	16,9 \pm 0,6	81,8 \pm 1,9	-	8,6 \pm 0,5
RSD (%)	4	2	-	6

* valor informado

^a RS-4 River Sediment proveniente de um teste de certificação¹⁶⁰

4.2. Diluição isotópica

4.2.1. Programa de temperatura do ETV e modificadores/carreadores

Como a diluição isotópica possibilita a correção das interferências não espectrais (formação de óxidos e íons poliatômicos e de carga dupla envolvendo o próprio analito, flutuação do plasma, instabilidade do sistema e supressão de ionização), a remoção prévia da matriz por volatilização seletiva pode não ser tão crítica como para outras técnicas de calibração, já que se mede a razão entre os isótopos e esses efeitos, desde que não espectrais, são compensados. Assim, o trabalho inicial consistiu no estudo do programa de temperatura do vaporizador eletrotérmico para cada analito (Cd, Cu, Pb, Se e Tl), bem como o uso de modificadores químicos, para a utilização de temperaturas de pirólise, tão altas quanto possível, para separar a maior parte da matriz, evitando, desta maneira, possíveis interferências espectrais produzidas por íons poliatômicos formados com elementos da amostra, embora não sejam comuns para os elementos pesados, e a introdução excessiva de material na interface do espectrômetro, o que poderia requerer limpeza e nova otimização do instrumento periódicas. Por outro lado, os componentes da amostra, bem como os ácidos adicionados, podem atuar como modificadores químicos e, principalmente, como carreadores físicos, aumentando a eficiência do transporte do analito a partir do vaporizador até o plasma, através da formação de sítios de condensação e nucleação^{86, 92, 111}. As concentrações dos ácidos utilizados foram as mesmas otimizadas na calibração externa, assim como, a vazão do gás interno do ETV.

Na Figuras 10A, 10B e 10C são mostradas as curvas de pirólise para Cd, Se e Tl na presença e ausência de diferentes modificadores/carreadores, para o material de referência certificado de sedimento PACS-2, em função da temperatura de pirólise.

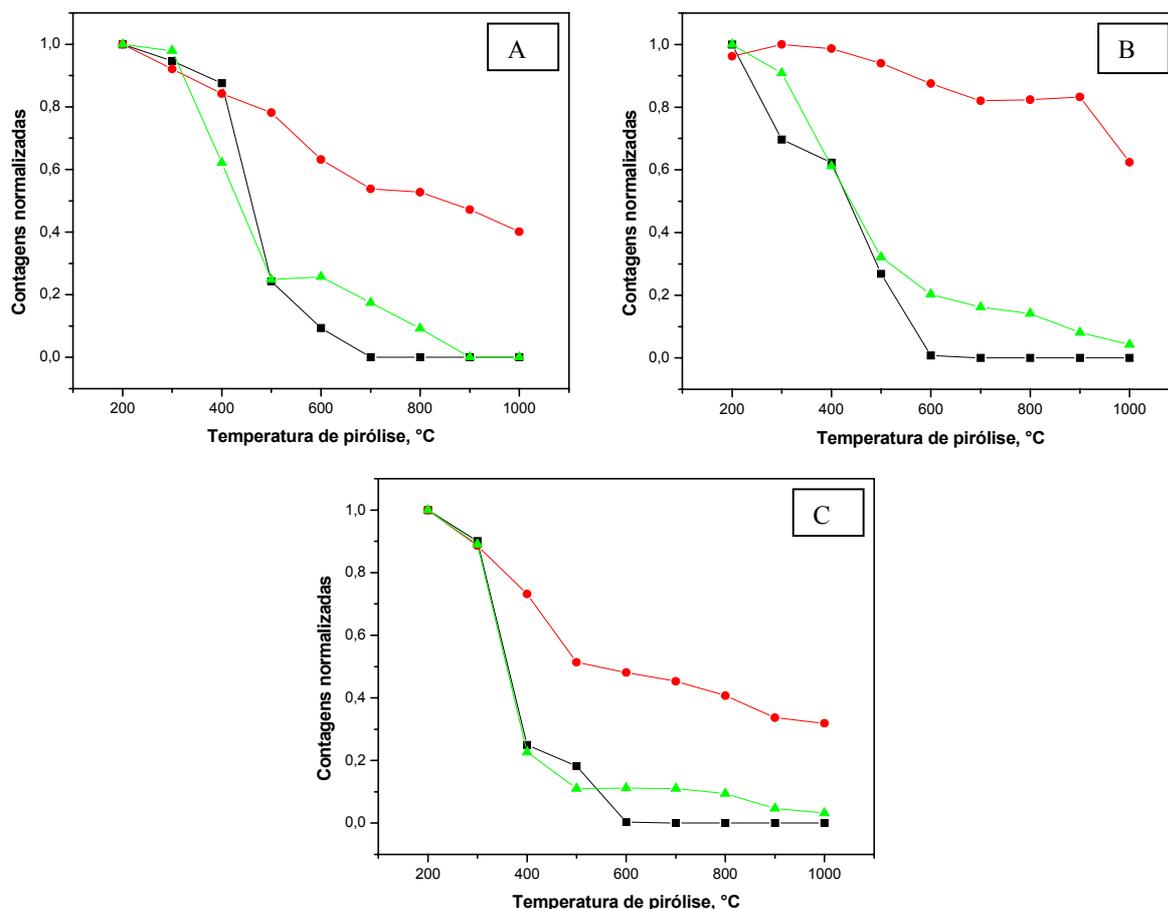


Figura 10. Curvas de pirólise de ^{114}Cd (—■—), ^{82}Se (—●—) e ^{205}Tl (—▲—), para suspensão de sedimento marinho PACS-2; (A) sem modificador; (B) com 1 μg de Pd em solução e (C) com 500 μg de Ru como modificador permanente. Temperatura de vaporização 2300 °C. Contagens normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

Pode-se observar pela Figura 10, que o uso de modificadores não tem grande influência nas temperaturas de pirólise, ou seja, o uso de diferentes modificadores não possibilita a utilização de temperaturas de pirólise muito elevadas sem perdas nas intensidades dos sinais dos analitos. Para o Cd, embora ocorram perdas já a partir de 200 °C, foi observada uma pequena estabilização entre as temperaturas de 200 °C e 400 °C, sem o uso de modificador e com 1 μg de Pd em solução (Figuras 10A e 10B, respectivamente). O Cd é um dos elementos cujo sinal é fortemente suprimido pelos componentes da matriz^{71, 72} e, mesmo a baixas temperaturas de pirólise, a intensidade do sinal para Cd é baixa, provavelmente, devida a sua baixa concentração na amostra agravada pelo efeito espaço-carga e pela supressão de sinal provocados por constituintes da matriz.

Para Se, constatou-se uma estabilização com Pd como modificador em solução até cerca de 900 °C, sendo que nesse intervalo a perda de sinal é em torno de 20 % (Figura 10B). Com o uso de Ru como modificador permanente e sem uso de modificador, pode-se observar uma gradual perda de sinal com o aumento da temperatura. Em relação ao Tl, observou-se um decréscimo gradual nas contagens que é freqüentemente observado para elementos voláteis em ETV-ICP-MS, uma vez que o sinal também depende da eficiência do transporte do analito do ETV para o ICP. Conseqüentemente, um decréscimo na intensidade do sinal em função do aumento da temperatura de pirólise não necessariamente indica perdas do analito na etapa de pirólise, mas, pode ser causados por uma menor eficiência de transporte do analito para o ICP¹². Alguns autores tem usado baixas temperaturas de pirólise de 200 °C a 250 °C para se obter a melhor sensibilidade possível^{60, 128, 129}.

Assim, os elementos Cd, Se e Tl foram determinados em um mesmo ciclo, sem o uso de modificador/carreador e foi escolhida uma temperatura de pirólise de 400 °C, como compromisso. A vaporização de Cd, Se e Tl foi efetuada a 2300 °C para favorecer a liberação dos analitos das partículas da suspensão

A Figura 11 apresenta as concentrações obtidas para Cd, Se e Tl em suspensão de sedimento PACS-2, sem e com uso de diferentes modificadores/carreadores, em função da temperatura de pirólise. Em relação ao Tl, foi observado que a partir de 500 °C, em todas as situações investigadas, há um aumento dos valores de concentração em função do aumento da temperatura de pirólise, o que foi também observado em outro trabalho¹⁴, o que resulta em valores para Tl fora do intervalo dos valores certificados e/ou informados. De acordo com Maia *et. al*¹⁴, uma explicação para esse fato seria que, com o aumento da temperatura de pirólise, O Tl que está em solução forma TlCl na etapa de secagem, o qual é facilmente volatilizado e perdido à temperaturas de pirólise > 400 °C. Para o Cd, as concentrações obtidas não variaram significativamente de 200 °C a 500 °C e ficaram dentro do intervalo de confiança de 95 % do valor certificado. Na presença de 1 µg de Pd em solução, o intervalo ótimo de temperatura foi de 200 °C a 600 °C. Para temperaturas de pirólise maiores, observaram-se valores menores do que os certificados para Cd. Em relação ao Se, pode-se observar que os valores das concentrações obtidas foram concordantes com o valor certificado a um nível de confiança de 95 %, para um intervalo de temperatura de pirólise de 200 °C a 600 °C, com ou sem uso de modificadores/carreadores. É interessante salientar

que, como a calibração por ID corrige as interferências não espectrais, em princípio, não é necessário ocorrer a eliminação da matriz antes da vaporização do analito, a não ser que a mesma provoque interferências espectrais.

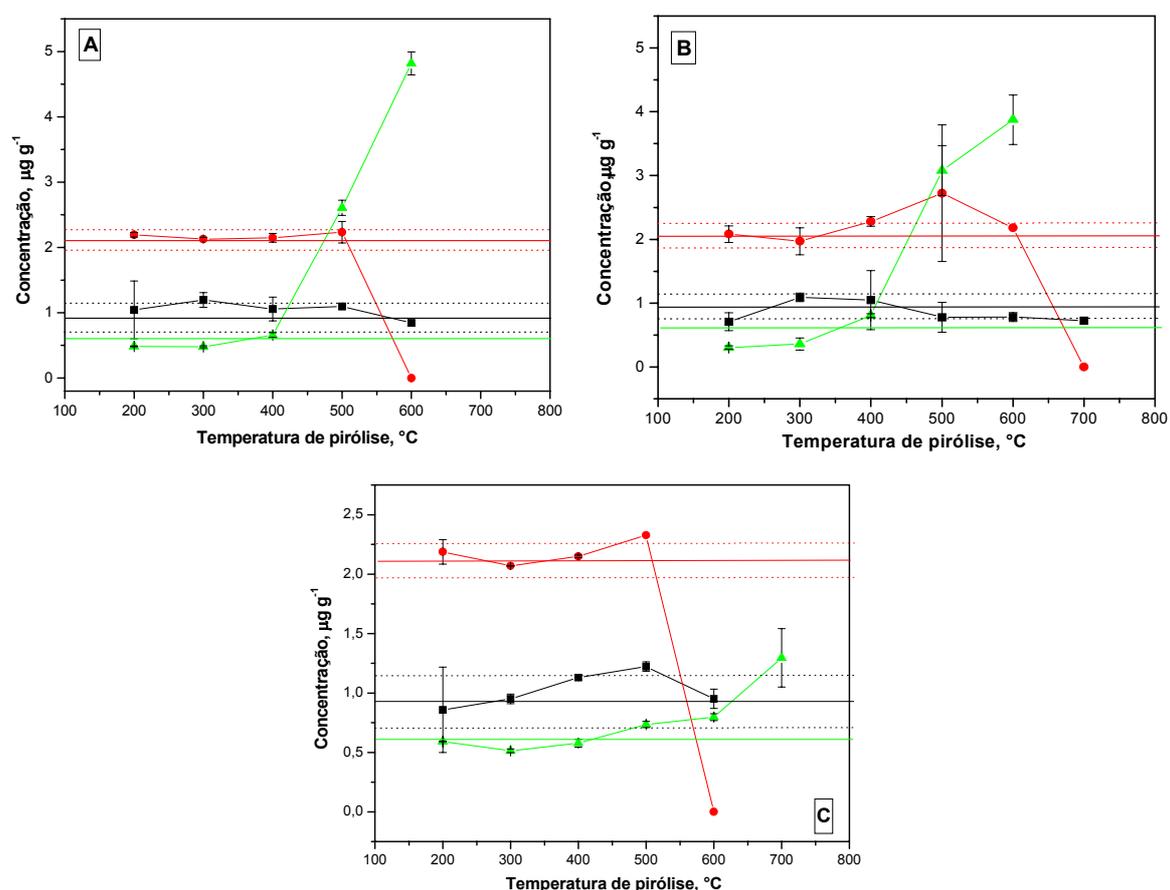


Figura 11. Concentrações obtidas para Cd (—●—), Se (—■—) e Tl (—▲—), no material de referência certificado PACS-2: (A) sem o uso de modificador químico, (B) com 1 μg de Pd como modificador em solução e (C) com 500 μg de Ru como modificador permanente. Temperatura de vaporização: 2300 $^{\circ}\text{C}$. O valor certificado e os intervalos de confiança de 95 % são indicados por uma linha cheia e duas linhas pontilhadas, respectivamente. Para Tl, apenas a linha do valor informado é mostrada.

Na Figura 12, são apresentadas curvas de pirólise para Cu e Pb, analitos com menor volatilidade quando comparados com Cd, Se e Tl, também na presença e ausência de modificadores para o material de referência certificado MESS-2. Para o Cu, o uso de modificador permanente, no caso desse trabalho Ru, não foi vantajoso, pois, após em torno de 20 queimas, o valor do branco, foi aumentando significativamente, demonstrando efeito

de memória e, mesmo a limpeza do tubo (queimas consecutivas na presença do branco), não foi suficiente, tornando inviável o uso de Ru. O uso de Pd em solução não apresentou vantagens em relação ao não uso de modificadores. Por isso, Cu e Pb foram determinados juntos, separados dos outros analitos também investigados, sendo usada uma temperatura de pirólise de 700 °C, temperatura de vaporização de 2300 °C e também sem o uso de modificadores/carreadores.

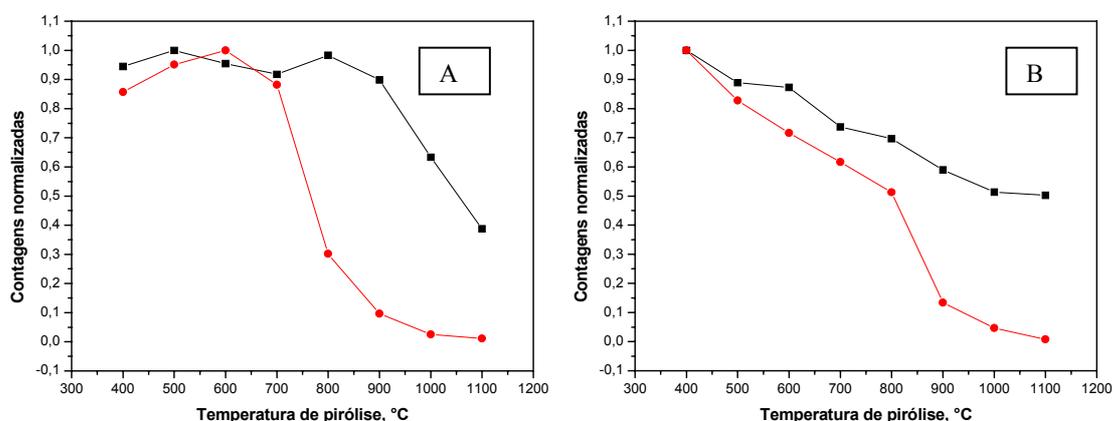


Figura 12. Curvas de pirólise de ^{65}Cu (—■—) e ^{208}Pb (—●—), para suspensão de sedimento marinho MESS-2; (A) sem modificador; (B) com 1 μg de Pd em solução. Temperatura de vaporização 2300 °C. Contagens normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

Na Figura 13, são apresentadas as concentrações obtidas para Cu e Pb em função da temperatura de pirólise. Pode-se observar que para os dois analitos investigados, as concentrações obtidas foram concordantes com os valores certificados para um nível de confiança de 95 %, em uma grande faixa de temperatura, de 500 °C a 900 °C.

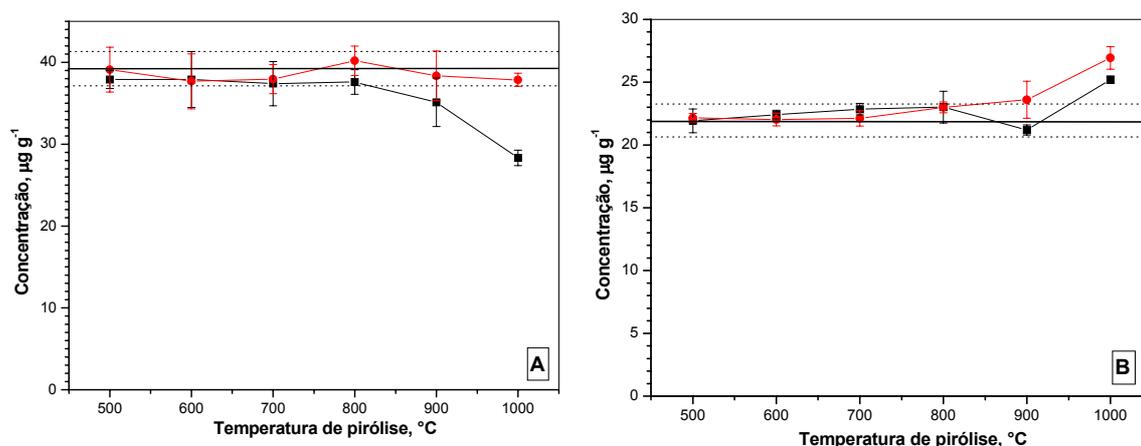


Figura 13. Concentrações obtidas para: (A) Cu e (B) Pb, no material de referência certificado MESS-2: (—■—) sem o uso de modificador químico e (—●—) com 1 µg de Pd como modificador em solução. Temperatura de vaporização: 2300 °C. O valor certificado e os intervalos de confiança de 95 % são indicados por uma linha cheia e duas linhas pontilhadas, respectivamente.

Na Figura 14 são apresentados os sinais transientes para Cu e Pb, na amostra certificada MESS-2. Pode-se observar que, na amostra com adição do isótopo enriquecido, os sinais para os isótopos do Pb praticamente se igualam, uma vez que a massa de material enriquecido adicionada foi calculada para que fosse obtida uma razão isotópica alterada próxima de 1, o que é desejado para a minimização do erro de medida do sinal do analito pelo espectrômetro¹³². O mesmo não ocorre para os isótopos de Cu, pois nesse caso, a razão isotópica alterada, $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$, foi próxima de 3 para todas as amostras, uma vez que o padrão isotópico disponível é enriquecido no isótopo de maior abundância natural.

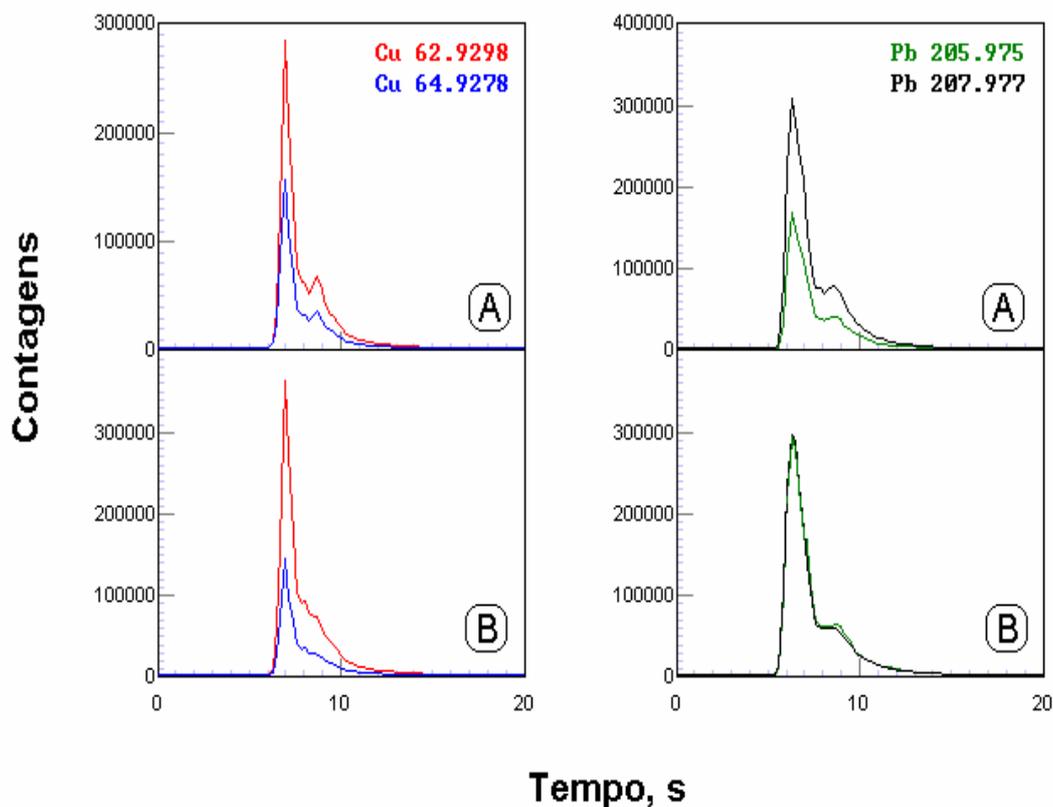


Figura 14. Sinais transientes para Pb e Cu em amostra de sedimento MESS-2: (A) sem e (B) com adição do isótopo enriquecido. Temperaturas de pirólise e vaporização: 700 °C e 2300 °C, respectivamente. Razão isotópica alterada para Pb próxima a 1 e para Cu próxima a 3.

Na Figura 15 são mostrados os sinais transientes para Cd e Tl, na amostra certificada Buffalo River. Pode-se observar que, na amostra com adição do isótopo enriquecido, os sinais para os isótopos dos dois analitos praticamente se igualam, uma vez que a massa de material enriquecido adicionada foi calculada para que fosse obtida uma razão isotópica alterada próxima de 1, o que é desejado para a minimização do erro de medida do sinal do analito pelo espectrômetro¹³². Sendo assim, pode-se concluir, que a “equilibração” entre o analito presente na amostra e o isótopo enriquecido adicionado foi praticamente alcançada.

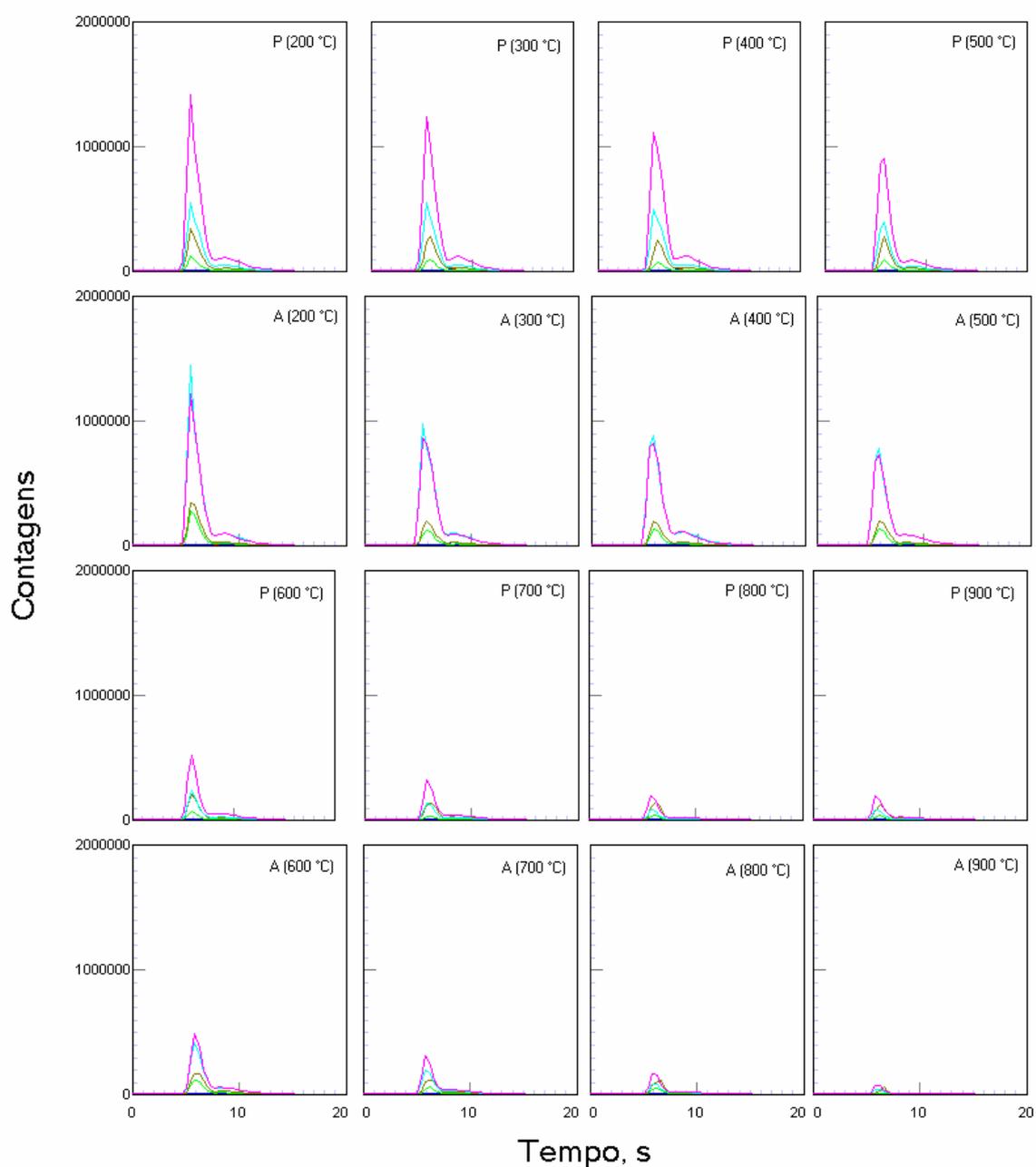


Figura 15. Sinais transientes de ^{111}Cd , ^{114}Cd , ^{203}Tl e ^{205}Tl para as leituras da amostra original (P) e da amostra enriquecida (A) na determinação dos analitos no material certificado Buffalo River, variando-se a temperatura de pirólise no intervalo de 200 °C a 900 °C. Temperatura de vaporização: 2300 °C. Os sinais transientes para Se não são apresentados por causa de suas baixas intensidades.

4.2.2. Tamanho das partículas da suspensão

O tamanho de partícula do material sólido utilizado para preparar uma suspensão pode influenciar a estabilização, sedimentação e eficiência de atomização da suspensão, o que por sua vez influencia a precisão e exatidão das medidas. Holcombe e Majidi³⁹ caracterizaram os erros associados à amostragem em suspensão, na qual os erros podem surgir das incertezas no volume de amostra, no número de partículas presentes no volume de amostra e na variação da massa das partículas individuais. Eles concluíram que estes erros podem ser minimizados, trabalhando-se com partículas pequenas, suspensões mais concentradas e distribuição estreita do tamanho de partícula. No presente trabalho, diferentes tamanhos de partículas de diferentes materiais certificados foram avaliados para todos os analitos investigados. A Figura 16 representa a influência de diferentes tamanhos de partículas em três diferentes materiais certificados nas concentrações obtidas para Cd, Se e Tl.

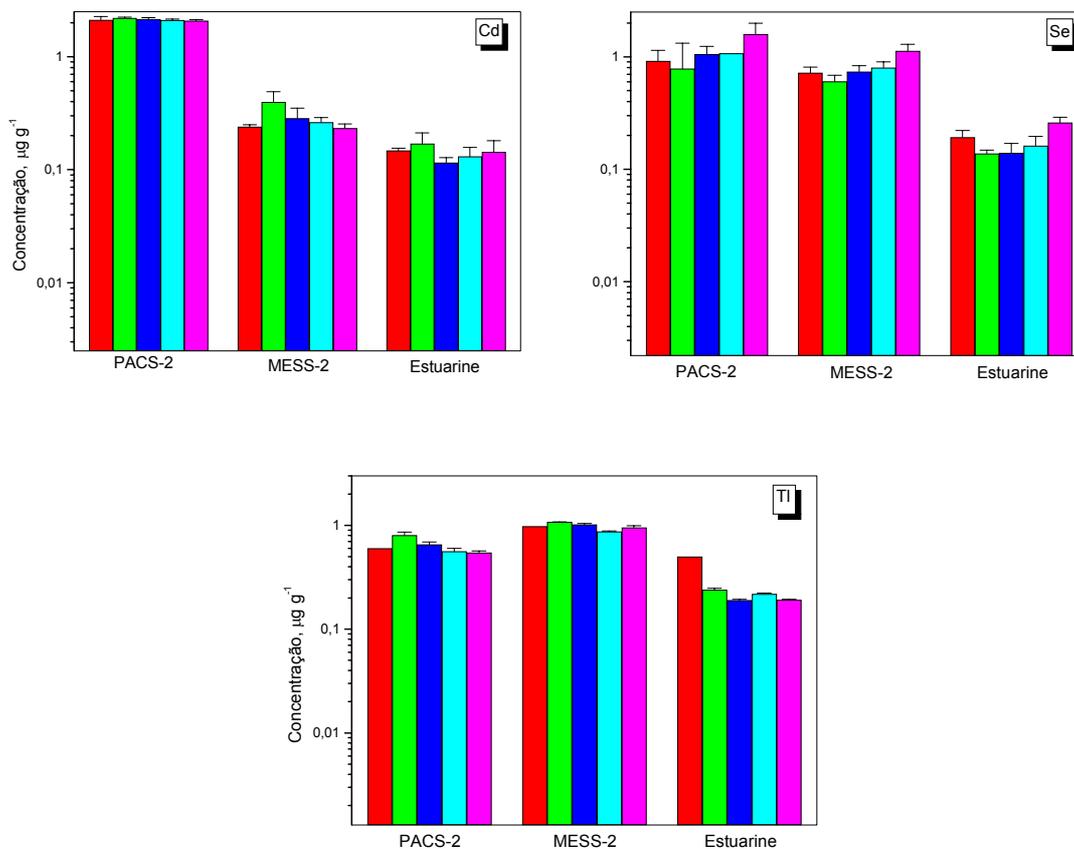


Figura 16. Influência do tamanho de partícula nas concentrações obtidas para Cd, Se e Tl em suspensão para os diferentes materiais de referência de sedimentos. (—■—) valor certificado, (—■—) 36 µm, (—■—) 50 µm, (—■—) 67 µm e (—■—) 85 µm. Temperaturas de pirólise e vaporização de 400 °C e 2300 °C, respectivamente; sem modificador. (n=3)

Pode-se observar pela Figura 16 que para os três analitos investigados neste estudo, as concentrações obtidas, quando comparadas com os valores certificados, não foram afetadas com o aumento do tamanho de partícula, para as três amostras de sedimento certificadas PACS-2, MESS-2 e Estuarine sediment. Este efeito está em concordância com os relatos de outros autores^{14, 60, 164, 165}, que analisaram amostras de sedimento em suspensão e também realizaram amostragem direta de sólido. Uma provável razão para o tamanho de partícula não afetar a sensibilidade desses analitos seria por eles apresentarem uma maior volatilidade e mobilidade quando comparados com outros elementos¹⁶⁵.

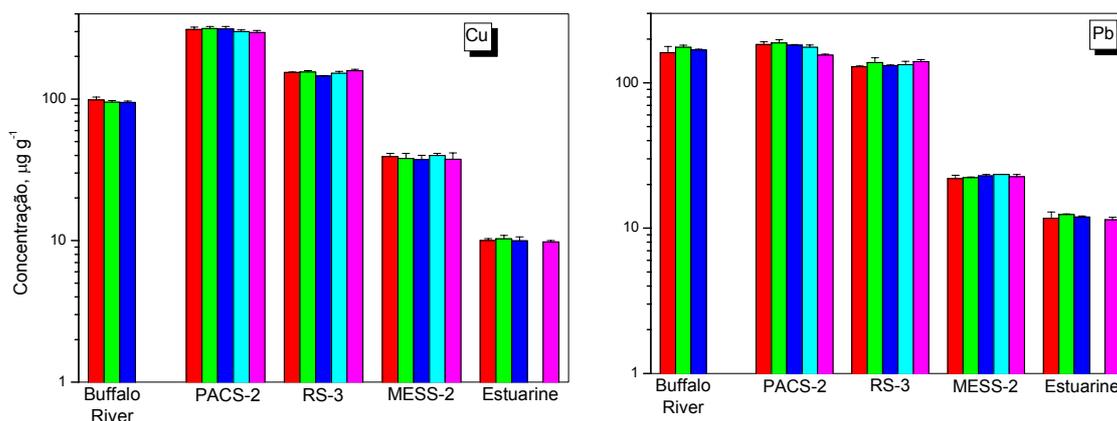


Figura 17. Influência do tamanho de partícula nas concentrações obtidas para Cu e Pb em suspensão para os diferentes materiais de referência de sedimentos. (—■—) valor certificado, (—■—) 36 µm, (—■—) 50 µm, (—■—) 85 µm e (—■—) amostra original. Temperaturas de pirólise e vaporização de 700 °C e 2300 °C, respectivamente; sem modificador. (n=3)

De acordo com a Figura 17, pode-se observar que o tamanho de partícula também não influenciou os resultados obtidos para as concentrações de Cu e Pb, quando comparadas com os valores certificados. Quatro diferentes tamanhos de partículas das amostras certificadas foram avaliadas: 36 µm, 50 µm, 85 µm e amostra original (como fornecida pelo fabricante). Este efeito foi observado para todas as amostras certificadas de sedimento analisadas.

Uma vez observada a não influência do tamanho de partícula na determinação dos analitos investigados, medidas de área superficial foram realizadas no equipamento Autosorb 1C (Quantachrome) pelo Método BET (Brunauer-Emmett-Teller), e os dados obtidos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados obtidos de área superficial específica pelo Método BET, para as amostras certificadas de sedimentos, nas várias granulometrias analisadas.

Amostra	Granulometria, μm	Área superficial, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Buffalo River	36	6,14
	50	6,85
PACS-2	36	14,50
	50	10,17
	85	11,55
	Original (125 μm)	11,33
RS-3	36	11,08
	50	12,48
	85	9,94
	Original	13,88
MESS-2	36	30,02
	50	24,75
	85	21,66
	Original (125 μm)	20,82
Estuarine sediment	36	7,22
	50	8,05
	Original (75 μm)	10,72

Como os resultados de concentração para todos os analitos investigados não foram afetados significativamente em função do tamanho de partícula, pode-se verificar, pelas medidas de área superficial, que os valores obtidos para as diferentes granulometrias e para cada amostra analisada, também não apresentaram valores muito diferentes entre si, o que concorda com os resultados obtidos anteriormente. Isto pôde ser confirmado por meio da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), uma vez que as micrografias obtidas para a amostra PACS-2 nos diferentes tamanhos de partículas (Figura 18), mostraram que não há uma diferença significativa na morfologia e no diâmetro das mesmas, demonstrando que houve aglomeração para os tamanhos de partículas menores. Apenas a amostra MESS-2 apresentou uma coerência, já que a área superficial específica aumentou com a diminuição do tamanho da partícula, conforme esperado. No entanto, como pode ser observado na Figura 19, a aglomeração para tamanhos menores é claramente visível. Ainda assim, para este material, aparentemente a aglomeração não foi suficiente para inverter a ordem esperada para a dependência da área superficial específica com o tamanho da partícula, como ocorreu com o sedimento PACS-2, por exemplo.

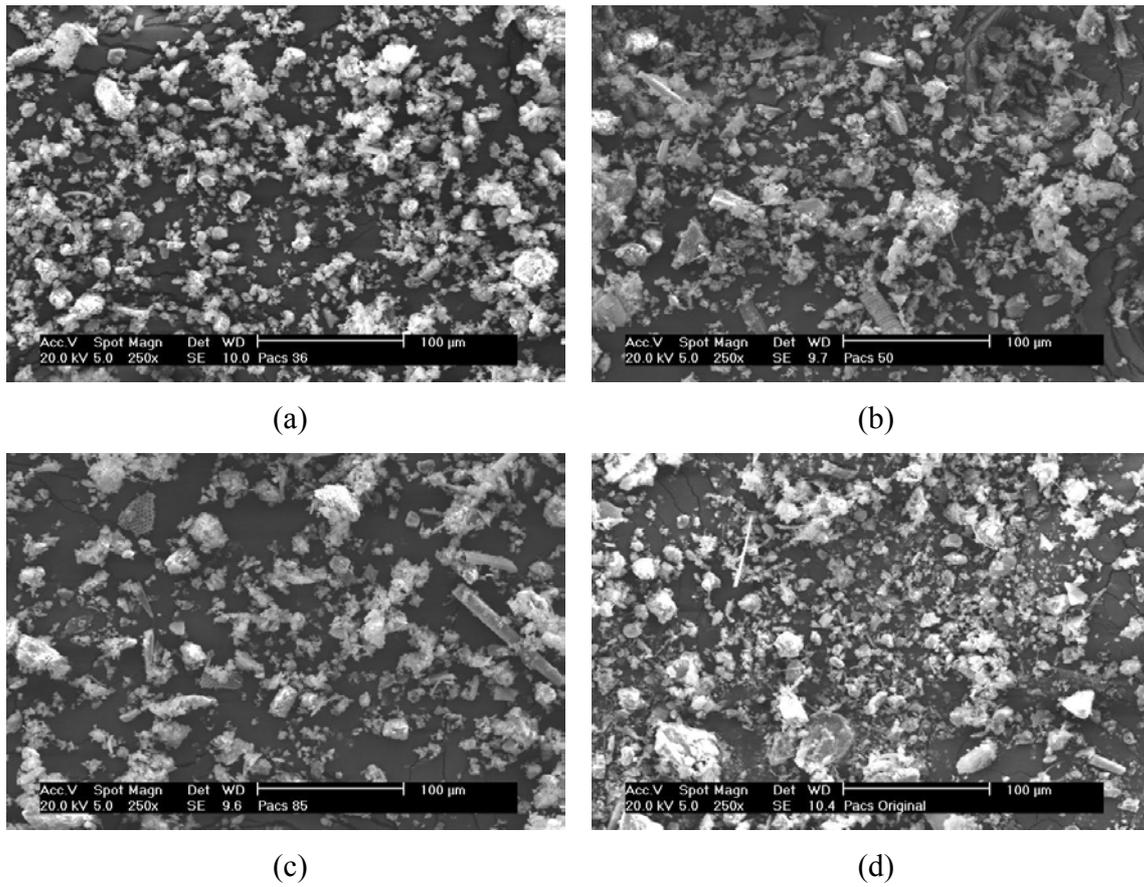


Figura 18. Micrografias da amostra certificada de sedimento PACS-2 nas diferentes granulometrias: (a) 36 μm ; (b) 50 μm ; (c) 85 μm e (d) amostra original.

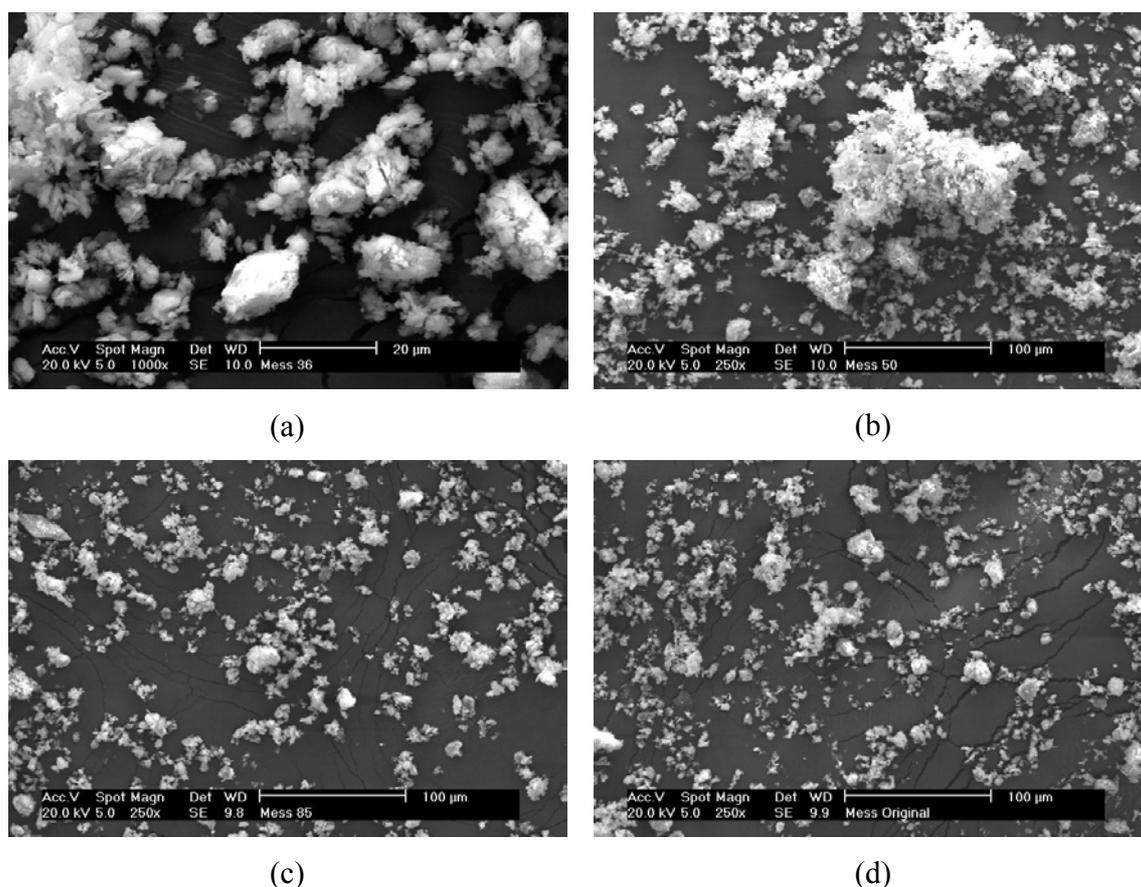


Figura 19. Micrografias da amostra certificada de sedimento MESS-2 nas diferentes granulometrias: (a) 36 µm; (b) 50 µm; (c) 85 µm e (d) amostra original.

De um modo geral, pela análise das Figuras 16 e 17, verifica-se que a extração total ou parcial do analito, das partículas sólidas da suspensão, para a fase líquida promoveu, seguramente, uma melhor homogeneização e “equilibração” do isótopo enriquecido adicionado com o analito presente na amostra. Esta é uma condição para a obtenção de resultados exatos quando a ID é usada como técnica de calibração. Além disso, havendo a extração parcial do analito, a amostra pipetada pelo amostrador automático é mais representativa e, assim a precisão é melhorada. O tamanho de partícula $\leq 50 \mu\text{m}$ foi selecionado para o desenvolvimento do trabalho.

Além disso, o vaporizador eletrotérmico também funciona como um reator termoquímico⁹⁷, de modo que, caso a “equilibração” não tenha sido atingida na suspensão, a mesma certamente será alcançada durante a corrida do programa de temperatura, nas etapas de secagem e pirólise. No entanto, a alíquota colocada dentro do tubo de grafite no

vaporizador eletrotérmico deve ser representativa de toda a suspensão, isto é, a mesma deverá ser o mais homogênea possível a nível de microlitros.

4.2.3. Resultados analíticos

Após o estabelecimento das condições de compromisso, foi analisado o material de referência certificado MESS-2, utilizando a ID. Os isótopos ^{111}Cd , ^{114}Cd , ^{77}Se , ^{82}Se , ^{203}Tl e ^{205}Tl foram monitorados em uma mesma leitura, enquanto que os isótopos ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{206}Pb e ^{208}Pb foram medidos em outra leitura. Os resultados obtidos e os parâmetros analíticos de mérito, para esta amostra de sedimento, utilizando a diluição isotópica como técnica de calibração, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados das determinações por ID-ETV-ICP-MS, limites de detecção (LOD) e desvios padrão relativos (RSD) para Cd, Cu, Pb, Se e Tl em amostra certificada de sedimento MESS-2, em HNO_3 5 % v/v e HF 1 % v/v, tamanho de partícula $\leq 50 \mu\text{m}$, sem modificador. n=3

Elemento	Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Determinado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD* (%)
Cd	$0,24 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$	0,01	4,0
Cu	$39,3 \pm 2,0$	$37,4 \pm 2,7$	0,8	7,2
Pb	$21,9 \pm 1,2$	$22,9 \pm 0,5$	0,4	2,2
Se	$0,72 \pm 0,09$	$0,81 \pm 0,07$	0,4	8,6
Tl	0,98**	$0,92 \pm 0,02$	0,06	2,2

Condições otimizadas: temperaturas de pirólise e vaporização de 400 °C e 2300 °C, respectivamente, para Cd, Se e Tl; 700 °C e 2300 °C para Cu e Pb.

*Desvios padrão relativos (RSD) de cinco leituras consecutivas da amostra.

**Valor informado

Os resultados da análise do material certificado, mostrados na Tabela 11 indicam que o método desenvolvido é adequado para a determinação dos elementos nesta amostra, sendo possível a obtenção de resultados muito próximos aos certificados, dentro do intervalo de confiança, para todos os analitos.

O LOD foi definido como sendo 3σ , sendo σ o desvio padrão de 5 valores de concentração determinados na amostra, diferentemente do que ocorreria se fosse utilizado o branco sem a matriz da amostra.

Os RSDs mostram uma boa precisão dos resultados, embora o RSD do resultado para Se seja mais elevado (8,6 %), principalmente por causa da baixa intensidade do sinal

para este elemento. Também, como a m/z do Se é menor que a m/z do Cd e Tl, isto pode levar à discriminação de massa, prejudicando a sensibilidade deste elemento.

Diversos outros materiais certificados de sedimento foram analisados e os resultados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados das análises de diferentes materiais certificados de sedimento por ID-ETV-ICP-MS, para todos os analitos investigados, $n=4$.

Amostra	Cd $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu $\mu\text{g g}^{-1}$	Pb $\mu\text{g g}^{-1}$	Se $\mu\text{g g}^{-1}$	Tl $\mu\text{g g}^{-1}$
MESS-2					
Certificado	$0,24 \pm 0,01$	$39,3 \pm 2,0$	$21,9 \pm 1,2$	$0,72 \pm 0,09$	$0,98^*$
Determinado	$0,25 \pm 0,01$	$37,4 \pm 2,7$	$22,9 \pm 0,5$	$0,81 \pm 0,07$	$9,92 \pm 0,02$
RSD (%)	4,0	7,2	2,2	8,6	2,2
SRM 1646a					
Certificado	$0,148 \pm 0,007$	$10,01 \pm 0,34$	$11,7 \pm 1,2$	$0,193 \pm 0,028$	$< 0,5^*$
Determinado	$0,144 \pm 0,003$	$9,94 \pm 0,71$	$11,9 \pm 0,3$	< LOD	$0,190 \pm 0,003$
RSD (%)	2,1	7,2	2,5	-	1,6
RS-3					
Certificado	$3,93 \pm 0,06$	$154,4 \pm 1,2$	$129,0 \pm 1,7$	-	$0,68 \pm 0,10$
Determinado	nd	$145,5 \pm 1,1$	$131,0 \pm 2,7$	-	Nd
RSD (%)	-	0,7	2,1	-	-
SRM 2704					
Certificado	$3,45 \pm 0,22$	$98,6 \pm 5,0$	161 ± 17	$1,12 \pm 0,05$	$1,06 \pm 0,07$
Determinado	$3,57 \pm 0,20$	$94,5 \pm 2,2$	$168,1 \pm 3,5$	$1,17 \pm 0,07$	$1,11 \pm 0,01$
RSD (%)	5,6	2,3	2,1	6,0	0,9
PACS-2					
Certificado	$2,11 \pm 0,15$	310 ± 12	183 ± 8	$0,92 \pm 0,22$	$0,6^*$
Determinado	$2,18 \pm 0,15$	$313,7 \pm 11,9$	$181,2 \pm 3,7$	$0,74 \pm 0,06$	$0,70 \pm 0,06$
RSD (%)	6,9	3,8	2,0	8,1	8,6

*Valor informado; nd = não determinado.

Os valores obtidos, apresentados na Tabela 12 indicam que, usando-se as condições otimizadas, citadas anteriormente, foi possível a obtenção dos resultados concordantes com os certificados para a maioria das amostras. Os RSDs apresentaram-se maior para Cd e Se devido principalmente a baixa intensidade dos sinais desses analitos em comparação com o Tl, que foi o outro elemento determinado juntamente com Cd e Se.

Pelos resultados obtidos pode-se afirmar que o uso do tamanho de partícula $\leq 50 \mu\text{m}$ proporciona uma "equilíbrio" adequada entre o analito presente na amostra e o isótopo enriquecido adicionado, permitindo, a obtenção de resultados exatos. Além disso, este

tamanho de partícula facilita a moagem e peneiramento da amostra pelo processo manual e diminui o tempo de moagem.

A Tabela 13 apresenta, uma comparação dos resultados obtidos pelas duas técnicas de calibração (calibração externa e calibração por ID) para Pb e Se.

Tabela 13. Resultados obtidos das análises de diferentes materiais certificados de sedimento por calibração externa e ID, para (A) Pb e (B) Se. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$.

(A) Pb

Amostras	Certificado	Calibração externa (n=5)		Diluição isotópica (n=4)	
		Encontrado	RSD (%)	Encontrado	RSD (%)
MESS-2	21,9 ± 1,2	21,8 ± 1,9	9	22,9 ± 0,5	2,2
SRM 1646 a	11,7 ± 1,2	11,9 ± 1,0	10	11,9 ± 0,3	2,5
RS-3 ^a	129,0 ± 1,7	nd	-	131,0 ± 2,7	2,1
SRM 2704	161 ± 17	163 ± 14	9	168,1 ± 3,5	2,1
PACS-2	183 ± 8	183 ± 7	4	181,2 ± 3,7	2,0
HISS-1	3,13 ± 0,40	3,41 ± 0,3	9	nd	-
RS-4 ^a	81,1 ± 0,9	81,8 ± 1,9	2	nd	-

(B) Se

Amostras	Certificado	Calibração externa (n=5)		Diluição isotópica (n=4)	
		Encontrado	RSD (%)	Encontrado	RSD (%)
MESS-2	0,72 ± 0,09	0,67 ± 0,05	7	0,81 ± 0,07	8,6
SRM 1646a	0,193±0,028	0,21 ± 0,02	8	< LOD	-
SRM 2704	1,12 ± 0,05	1,10 ± 0,06	6	1,17± 0,07	6,0
PACS-2	0,92 ± 0,22	0,77 ± 0,09	12	0,74 ± 0,06	8,1
HISS-1	0,050 ± 0,007	< LOD	-	nd	-

^aRiver Sediment proveniente de um teste de certificação¹⁶⁰

De acordo com a Tabela 13, as concentrações encontradas para os dois analitos estiveram em quase todos os casos dentro do intervalo de confiança dos valores certificados para um nível de confiança de 95 %, utilizando as duas técnicas de calibração. Além disso, os valores obtidos pelas duas técnicas de calibração são concordantes entre si. Pode-se verificar também, que os desvios padrão relativos foram menores usando a calibração por ID, praticamente em todas as amostras para os dois analitos, indicando que esta técnica apresenta uma boa precisão.

A estratégia de calibração por diluição isotópica foi aplicada na análise de duas amostras de sedimentos coletadas em duas diferentes localidades da costa da Ilha de Santa

Catarina: Ribeirão da Ilha e Praia de Sambaqui (Baía Norte). Os resultados obtidos foram comparados com as concentrações encontradas por Seibert¹⁶⁶, que usou a fusão alcalina no preparo das amostras e realizou as determinações por ICP-MS. De acordo com a Tabela 14, todos os valores encontrados foram concordantes com os determinados por fusão alcalina e ICP-MS, demonstrando que a metodologia desenvolvida pode ser aplicada com sucesso nas amostras reais.

Tabela 14. Resultados obtidos por ID-ETV-ICP-MS para Cu e Pb, em $\mu\text{g g}^{-1}$, em amostras reais de sedimento coletados em localidades da Região da Grande Florianópolis –SC. (n=4)

Amostras	Valor obtido por fusão alcalina e ICP-MS ¹⁶⁶		Valor obtido	
	Cu	Pb	Cu	Pb
Sambaqui	15,2 ± 0,5	24,8 ± 0,7	13,8 ± 0,4	25,0 ± 0,3
Ribeirão	14,4 ± 0,1	25,0 ± 0,5	15,4 ± 0,5	28,5 ± 0,9

5. Conclusões

Demonstrou-se que elementos traço podem ser determinados em sedimentos na forma de suspensão, isto é, evitando-se a digestão da amostra, por ETV-ICP-MS. Além da economia de tempo, reagentes, dispositivos para digestão da amostra etc., esta simplificação também resulta em riscos menores de perdas do analito e/ou contaminação. As duas estratégias de calibração, calibração externa e por diluição isotópica, foram eficientes conforme ficou comprovado pela análise de materiais certificados. O procedimento que utilizou a calibração externa requisitou a utilização de um modificador químico, no caso, Ru como modificador permanente e de um carreador físico (NaCl) para igualar a vaporização e o transporte do analito, a partir do padrão de calibração e da amostra. Já para a calibração por diluição isotópica, nenhum modificador ou carreador foi usado, já que as interferências não espectrais são compensadas nesta técnica pela medida da razão isotópica. Embora ambas as técnicas possam ser usadas, uma vez que os resultados obtidos para um grande número de amostras foram concordantes com os valores certificados, o número de amostras a serem analisadas pode definir a escolha da técnica de calibração. Certamente, a calibração externa é mais indicada para um grande número de amostras. No entanto, a calibração por diluição isotópica é facilmente realizável, desde que os padrões estejam disponíveis, além de garantir a qualidade do resultado. Com relação ao estudo do tamanho de partículas, ficou demonstrado que cada material se comporta de uma maneira diferente. Não pode ser descartada a aglomeração de partículas para os menores tamanhos, conforme demonstrado por micrografias, implicando que não necessariamente o peneiramento em malhas menores leva a tamanhos menores e áreas superficiais maiores. Assim, um tamanho em torno de $\leq 50 \mu\text{m}$ parece adequado para favorecer a lixiviação para a fase aquosa da suspensão. Verificou-se que, nas condições usadas, uma alta fração do analito, acima de 80 %, é lixiviada para a fase aquosa. A confirmação da possibilidade do uso da calibração isotópica para suspensões de sedimento, certamente é uma contribuição importante. Uma das condições da ID é a "equilibração" entre os isótopos da amostra e os adicionados. Para sólidos e suspensões, esta "equilibração" não é evidente como em soluções. Certamente a lixiviação dos analitos das partículas sólidas da suspensão para a fase aquosa, contribui para se atingir a "equilibração", daí a importância do meio ácido, da sonicação e do tempo de repouso. Sabe-se também que esta lixiviação melhora a

estabilidade e a precisão. Além disso, a "equilíbrio" também deve ser estimulada no vaporizador eletrotérmico, que age como um reator termoquímico.

Certamente, os procedimentos propostos não se restringem aos analitos estudados e outros poderiam também ser determinados.

6. Referências Bibliográficas

1. M. D. Petit, M. I. Rucandio, Sequential extractions for determination of cadmium distribution in coal fly ash, soil and sediment samples, *Anal. Chim. Acta* **401** (1999) 283.
2. I. López-García, M. Sánchez-Merlos, M. Hernández-Córdoba, Determination of mercury in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling, *Spectrochim. Acta Part B* **52** (1997) 2085.
3. C. J. Park, K. H. Cho, J. K. Suh, M. S. Han, Determination of cadmium in sediment reference materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with correction of tin isobaric interference using mass bias equations, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 567.
4. R. Falciani, E. Novaro, M. Marchesini, M. Gucciardi, Multi-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 561.
5. J. R. Kramer, H. E. Allen, Metal speciation: theory, analysis and application, Lewis Publishers, Michigan, 1991.
6. R. A. Nome, C. Mendiguchía-Martínez, F. Nome, H. D. Fiedler, Theoretical framework for the distribution of trace metals among the operationally defined speciation phases of a sediment, *Environ. Toxicol. Chem.* **20** (2001) 693.
7. M. C. Lima, M. B. O. Giacomelli, V. Stüpp, F. D. Roberge, P. Bermejo-Barrera, Especificação de cobre e chumbo em sedimento do rio tubarão (SC) pelo método Tessier, *Quim. Nova* **24** (2001) 734.
8. T. H. Fang, E. Hong, Mechanism influencing the spatial distribution of trace metal in sediments of the south-western Taiwan, *Marine Pollution Bulletin* **38** (1999) 1026.

9. W. Salomons, U. Förstner, *Metals in the hydrocycle*, Springer-Verlag, Germany, 1994.
10. H. D. Fiedler, Método común de extracciones sequenciales de metales en sedimentos: Estudio sobre la preparación de um material de referencia certificado, Universitat de Barcelona, Espanha, Marho, Tesis doctorales microfityxades nº 2656, Publicacions Universitat de Barcelona, 1995.
11. L. Ebdon, L. Pitts, R. Cornelis, H. Crews, O. F. X. Donard, Ph. Quevauviller, *Trace element speciation for environment, food and health*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
12. M. L. K. Rodrigues, Em PNMA II DI Subcomponente Monitoramento da Qualidade da Água; Ministério do Meio Ambiente: Brasília, 2001.
13. R. C. A. Moreira, G. R. Boaventura, Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do lago Paranoá-DF, *Quim. Nova* **26** (2003) 812.
14. S. M. Maia, M. G. R. Vale, B. Welz, A. J. Curtius, Feasibility of isotope dilution calibration for the determination of thallium in sediment using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **56** (2001) 1263.
15. L. Ebdon, M. Foulkes, K. Sutton, Slurry Nebulization in Plasmas, *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 213.
16. N. J. Miller-Ihli, Slurry sample preparation for simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **3** (1988) 73.

17. J. B. B. Silva, M. A. M. Silva, A. J. Curtius, B. Welz, Determination of Ag, Pb and Sn in aqua regia extracts from sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry using Ru as a permanent modifier, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1737.
18. M. J. Cal-Prieto, M. Felipe-Sotelo, A. Carlosena, J. M. Andrade, P. López-Mahía, S. Muniategui, D. Prada, Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS). A literature review from 1990 to 2000, *Talanta* **56** (2002) 1.
19. N. J. Miller-Ihli, A systematic approach to ultrasonic slurry GFAAS, *At. Spectrosc.* **13** (1992) 1.
20. N. J. Miller-Ihli, Solids analysis by GFAAS, *Anal. Chem.* **64** (1992) 964.
21. S. M. Maia, J. B. B. Silva, A. J. Curtius, B. Welz, Determination of As, Mn, Pn and Se in coal by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 1081.
22. D. C. Grégoire, N. J. Miller-Ihli, R. E. Sturgeon, Direct analysis of solids by ultrasonic slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 605.
23. R. W. Fonseca, N. J. Miller-Ihli, Influence of sample matrix components on the selection of calibration strategies in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **51** (1996) 1591.
24. C. Bendicho, M. T. C. de Loss-Vollebregt, Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, *J. Anal. At. Spectrom.* **6** (1991) 353.
25. U. Voellkopf, M. Paul, E. R. Denoyer, Analysis of solid samples by ICP-mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* **342** (1992) 917.

26. U. Kurfürst, Solid sample analysis direct and slurry sampling using GF AAS and ETV-ICP, Springer, Germany, 1998.
27. H. E. Taylor, R. A. Huff, A. Montaser, Inductively coupled plasma mass spectrometry, ed. A. Montaser, Wiley-VCH, New York, 1998.
28. S. Boonen, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, Direct determination of Se and As in solid certified reference materials using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **51** (1996) 271.
29. L. Moens, P. Verrept, S. Boonen, F. Vanhaecke, R. Adams, Solid sampling electrothermal vaporization for sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **50** (1995) 463.
30. E. Oliveira, Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends, *J. Braz. Chem. Soc.* **14** (2003) 174.
31. C. E. C. Magalhães, M. A. Z. Arruda, Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras, *Quim. Nova* **21** (1998) 1.
32. S. C. Stephen, D. Littlejohn, J. M. Ottaway, Evaluation of a slurry technique for the determination of lead in spinach by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analyst* **110** (1985) 1147.
33. D. V. Brady, J. L. Montalvo, G. Glowacki, A. Pisciotta, Direct determination of zinc in sea-bottom sediments by carbon tube atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **70** (1974) 448.

34. J. W. McLaren, D. Beauchemin, S. S. Berman, Application of isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of marine sediments, *Anal. Chem.* **59** (1987) 610.
35. A. F. da Silva, L. F. Dias, T. D. Saint’Pierre, A. J. Curtius, B. Welz, Determination of Hg and Tl in environmental reference materials using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with permanganate as modifier and calibration against aqueous standards, *J. Anal. At. Spectrom.* **18** (2003) 344.
36. L. Ebdon, M. Foulkes, K. O’Hanlon, Optimized simultaneous multielement analysis of environmental scurry samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a segmented array charge coupled device detector, *Anal. Chim. Acta* **311** (1995) 123.
37. P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Piñeiro, J. Moreda-Piñeiro, Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead, cadmium and manganese in human hair samples using rapid atomizer programs, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **12** (1997) 301.
38. M. Hoening, P. Vanhoeyweghen, Alternative to solid sampling for trace metal determination by platform electrothermal atomic absorption spectrometry: direct dispensing of powdered samples suspended in liquid medium, *Anal. Chem.* **58** (1986) 2614.
39. V. Majidi, J. A. Holcombe, Error analysis for sampling of slurries sedimentation errors, *Spectrochim. Acta Part B* **45** (1990) 753.
40. N. J. Miller-Ihli, Influence of slurry preparation on the accuracy of ultrasonic slurry electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 1129.
41. M. Hernández-Córdoba, I. López-García, A fast method for the determination of lead in papikra by electrothermal atomic-absorption spectrometry with slurry sample introduction, *Talanta* **38** (1991) 1247.

42. N. J. Miller-Ihli, Graphite furnace atomic absorption spectrometry for the analysis of biological materials, *Spectrochim. Acta Part B* **44** (1989) 1221.
43. S. J. Hawell, D. Barclay, On-line microwave digestion of slurry samples with direct flame atomic absorption spectrometry elemental detection, *Analyst* **117** (1992) 117.
44. D. Bradshaw, W. Slavin, Rapid slurry analysis of solid coal and fly ash samples, *Spectrochim. Acta Part B* **44** (1989) 1245.
45. C. Bendicho, M. T. C. de Loos-Vollebregt, The influence of pyrolysis and matrix modifiers for analysis of glass materials by GFAAS using slurry sample introduction, *Spectrochim. Acta Part B* **45** (1990) 679.
46. L. Ebdon, A. S. Fisher, H. G. M. Parry, A. A. Brown, Direct atomic spectrometric analysis by slurry atomization. Part 10. Use of an air-ashing stage in electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **5** (1990) 321.
47. J. C. Andrade, F. C. Strong, N. J. Martin, Rapid determination of zinc and iron in foods by flow-injection analysis with flame atomic absorption spectrophotometric and slurry nebulization, *Talanta* **37** (1990) 825.
48. M. Bujdoš, J. Kubová, V. Streško, Problems of selenium fractionation in soils rich in organic matter, *Anal. Chim. Acta* **408** (2000) 103.
49. F. D. Alves, W. F. Jardim, S. Cadore, M. A. Z. Arruda, P. Smichowski, J. Moreno, Use of slurry sampling in the determination of Cu and Zn in antartic limpets and Ni in river sediment by flame atomic absorption spectrometry, *Quim. Nova* **24** (2001) 756.
50. F. L. Alves, S. Cadore, W. F. Jardim, M. A. Z. Arruda, River sediment analysis by slurry sampling F AAS: determination of copper, zinc and lead, *J. Braz. Chem. Soc.* **12** (2001) 799.

51. F. L. Alves, P. Smichowski, S. Farias, J. Moreno, M. A. Z. Arruda, Direct analysis of Antarctic Kill by slurry sampling: determination of copper, iron, manganese and zinc by flame atomic absorption spectrometry, *J. Braz. Chem. Soc.* **11** (2000) 365.
52. C. E. C. Magalhães, M. A. Z. Arruda, Slurry sampling: the technique employment in the direct sample analysis, *Quim. Nova* **21** (1998) 459.
53. E. R. Pereira, H. Berndt, M. A. Z. Arruda, Simultaneous sample digestion and determination of Cd, Cu and Pb in biological samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) with slurry sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.* **17** (2002) 1308.
54. S. Rio-Segade, C. Bendicho, Slurry sampling combined with ultrasonic pretreatment for total mercury determination in samples containing inorganic and methylmercury by flow injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1999) 1907.
55. P. Bermejo-Barrera, M. C. Barciela-Alonso, J. Moreda-Piñeiro, C. González-Sixto, A. Bermejo-Barrera, Determination of trace metals (As, Cd, Hg, Pb and Sn) in marine sediment slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium as a chemical modifier, *Spectrochim. Acta Part B* **51** (1996) 1235.
56. J. Mierzwa, Y. Sun, M. Yang, Determination of chromium, manganese and vanadium in sediments and soils by modifier-free slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **53** (1998) 63.
57. E. C. Lima, F. Barbosa Jr., F. J. Krug, Tungsten-rhodium permanent chemical modifier for lead determination in sediment slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1913.

58. T. Narukama, Determination of total tin in environmental and geological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using a tungsten furnace after pretreatment by solvent extraction and cobalt(III) oxide collection, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1081.
59. L. Sandoval, J. C. Herraéz, G. Steadman, K. I. Mahan, Determination of lead and cadmium in sediment slurries by ETAAS- a comparison of methods for the preparation and analysis of sediment slurries, *Microchim. Acta* **108** (1992) 19.
60. M. Liaw, S. Jiang, Determination of Copper, Cadmium and Lead in Sediment Samples by Slurry Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1996) 555.
61. R. S. McIntyre, D. C. Gregoire, C. L. Chakrabarti, The direct determination of radium in geological materials by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrosc.* **13** (1998) 19.
62. I. B. Brenner, H. E. Taylor, A critical review of inductively coupled plasma mass spectrometry for geoanalysis, geochemistry and hydrology. Part I. Analytical Performance, *Critical reviews in analytical chemistry* **23** (1992) 355.
63. G. Horlick, Y. Shao, Inductively coupled plasma mass spectrometry, ed. A. Montaser and D. W. Golightly, VCH Publishers Inc., New York, 1992.
64. K. E. Jarvis, A. L. Gray, R. S. Houk, Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry, 1^a ed., Black & Son Ltd., London, 1992.
65. Y-S. Kim, H. Kawaguch, T. Tanaka, A. Mizuike, Non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **45** (1990) 333.

66. E. H. Evans, J. J. Giglio, Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry: a review, *J. Anal. At. Spectrom.* **8** (1993) 1.
67. A. J. Curtius, H. D. Fiedler, *Análise de metais e qualidade analítica*, cap. 10, Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização, Fepam 2002.
68. C. Vandecasteele, C. B. Block, *Modern methods for trace element determination*, John Wiley & Sons Inc., Chichester, 1993.
69. V. L. Dressler, Emprego do DDTP para pré-concentração/separação em sistema FI-ICP-MS, Tese de Doutorado em Química Analítica – Departamento de Química, UFSC, 1998.
70. S. M. Maia, Determinação de metais traço em carvão na forma de suspensão por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica, Tese de Doutorado em Química Analítica – Departamento de Química, UFSC, 2001.
71. D. Pozebon, Uso da vaporização eletrotérmica para a introdução de amostras no ICP-MS, Tese de Doutorado em Química Analítica – Departamento de Química, UFSC, 1998.
72. D. C. Gregoire in *Discrete Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Comprehensive Analytical Chemistry, vol. XXXVI, Elsevier, Amsterdam, 2000.
73. A. L. Gray, A. R. Date, Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction, *Analyst* **108** (1983) 1033.
74. A. R. Date, Y. Y. Cheung, Studies in the determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst* **112** (1987) 1531.

75. C. J. Park, J. C. Van Loon, P. Arrowsmith, J. B. French, Sample analysis using plasma source mass spectrometry with electrothermal sample introduction, *Anal. Chem.* **59** (1987) 2191.
76. D. C. Gregoire, Sample introduction techniques for the determination of osmium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* **62** (1990) 141.
77. P. G. Whittaker, T. Lind, J. G. Williams, A. L. Gray, Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of the absorption of iron in normal women, *Analyst* **114** (1989) 675.
78. D. C. Gregoire, Application of isotope ratios determined by ICP-MS to earth science studies, *Prog. Analyt. Spectrosc.* **12** (1989) 433.
79. D. C. Gregoire, J. Lee, Determination of cadmium and zinc isotope ratios in shepp's blood and organ tissue by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 393.
80. C. J. Park, G. Hall, Analysis of geological materials by inductively coupled plasma mass spectroscopy with sample introduction by electrothermal vaporization; Part 1: determination of Mo and W, *J. Anal. At. Spectrom.* **2** (1987) 473.
81. C. J. Park, G. Hall, Analysis of geological materials by inductively coupled plasma mass spectroscopy with sample introduction by electrothermal vaporization; Part 2: determination of Tl, *J. Anal. At. Spectrom.* **3** (1988) 355.
82. D. C. Gregoire, Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with sample introduction by electrothermal vaporization, *J. Anal. At. Spectrom.* **3** (1988) 309.

83. J. G. Sem Gupta, D. C. Gregoire, Determination of ruthenium, palladium and iridium in international reference silicate and iron-formation rocks, ores and related materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Geostandards Newsletter* **13** (1989) 197.
84. M. Matsunaga, N. Hirate, K. Nishikida, Determination of trace amounts of uranium and thorium in silicon and silicon dioxide by electrothermal vaporization ICP-MS, *Bunseki Kagaku* **38** (1989) T21.
85. S. B. Beres, *The analysis of semiconductor grade hydrochloric acid by electrothermal vaporization ICP mass spectrometry*, Perkin-Elmer publication, EAR-1, 1993.
86. R. W. Fonseca, N. J. Miller-Ihli, Analyte transport studies of aqueous solutions and slurry samples using electrothermal vaporization ICP-MS, *Appl. Spectrosc.* **49** (1995) 1403.
87. D. C. Gregoire, M. Lamoureux, C. L. Chakrabarti, S. Al-Maawali, J. P. Byrne, Electrothermal vaporization for inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic absorption spectrometry: symbiotic analytical techniques, *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 579.
88. H. H. Lu, S. J. Jiang, Organic acids as the modifier to determine Zn, Cd, Tl and Pb in soil by slurry sampling electrothermal vaporization inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **429** (2001) 247.
89. A. Montaser, M. G. Minnich, J. A. Mclean, H. Liu, J. A. Caruso, C. W. Mcleod, *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, ed. A. Montaser, Wiley-VCH, New York, 1998.
90. J. M. Carey, J. A. Caruso, Electrothermal vaporization for sample introduction in plasma source spectrometry, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **23** (1992) 397.

91. D. J. Gray, S. Wang, R. Brown, Stability and sensitivity enhancement using ETV-ICP-MS, *Appl. Spectrosc.* **48** (1994) 1316.
92. R. D. Ediger, S. A. Beres, The role of chemical modifiers in analyte transport loss interferences with electrothermal vaporization ICP-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **47** (1992) 907.
93. N. Shibata, N. Fudagawa, M. Kubota, Electrothermal vaporization using a tungsten furnace for the determination of rare-earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* **63** (1991) 636.
94. D. C. Gregoire, R. E. Sturgeon, Background spectral features in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry: molecular ions resulting from the use of chemical modifiers, *Spectrochim. Acta Part B* **48** (1993) 1347.
95. Perkin Elmer, HGA-600 MS- Electrothermal vaporization system, User's manual, Part number B050, Publication B339502, 1992.
96. J. M. Carey, F. A. Byrde, J. A. Caruso, Alternate methods of sample introduction for plasma mass spectrometry, *J. Chromatogr. Sci.* **31** (1993) 330.
97. R. E. Sturgeon, J. W. Lam, The ETV as a thermochemical reactor for ICP-MS sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 785.
98. A. M. Gunn, D. L. Millard, G. F. Kirkbright, Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and sample introduction with a graphite rod electrothermal device. Part I. Instrumentation assembly and performance characteristics, *Analyst* **103** (1978) 1066.
99. D. L. Millard, H. C. Shan, G. F. Kirkbright, Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and sample introduction with a

graphite rod electrothermal device. Part II. Matrix, interelement and sample transport effects, *Analyst* **105** (1980) 502.

100. G. F. Kirkbright, R. D. Snook, Volatilization of refractory compound forming elements from a graphite electrothermal vaporization device for sample introduction into an inductively coupled plasma, *Anal. Chem.* **51** (1979) 1938.

101. T. Kántor, S. Güçer, Efficiency of sample introduction into inductively coupled plasma by graphite furnace electrothermal vaporization, *Spectrochim. Acta Part B* **54** (1999) 763.

102. H. Matusiewicz, F. L. Fricke, R. M. Barnes, Modification of a commercial electrothermal vaporization system for inductively coupled plasma spectrometry-evaluation and matrix effects, *J. Anal. At. Spectrom.* **1** (1986) 203.

103. S. M. Schmertmann, S. E. Long, R. F. Browner, Sample introduction studies with a graphite rod electrothermal vaporizer for inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **2** (1987) 687.

104. D. L. Tsalev, V. I. Slaveykova, P. B. Mandjukov, Chemical modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta. Rev.* **13** (1990) 225.

105. G. Schlemmer, B. Welz, Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrom. Acta Part B* **41** (1986) 1157.

106. D. C. Grégoire, R. E. Sturgeon, Background spectral features in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry: molecular ions resulting from the use of chemicals modifiers, *Spectrochim. Acta Part B* **48** (1993) 1347.

107. A. B. Volynsky, Graphite atomizers modified with high-melting carbides for ET AAS. I. General approach, *Spectrochim. Acta Part B* **53** (1998) 509.
108. M. E. Ben Younes, D. C. Grégoire, C. L. Chakrabarti, Vaporization and removal of silica for the direct analysis of geological materials by slurry sampling electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1703.
109. D. Pozebon, V. L. Dressler, A. J. Curtius, Determination of arsenic, selenium and lead by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using iridium-coated graphite tubes, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 7.
110. E. C. Lima, F. J. Krug, K. W. Jackson, Evaluation of tungsten-rhodium coating on an integrated platform as a permanent chemical modifier for cadmium, lead and selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **53** (1998) 1791.
111. H. M. Ortner, E. Bulska, U. Rhor, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz, Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry- mechanisms of action (A tutorial review), *Spectrochim. Acta Part B* **57** (2002) 1835.
112. A. B. Volynsky, Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption, *Spectrochim. Acta Part B* **55** (2000) 103.
113. I. L. Shuttler, M. Feurstein, G. Schlemmer, Long-term stability of a mixed Pd-Ir trapping reagent for in situ hydride trapping within a graphite electrothermal atomizer, *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 1299.
114. J. P. Byrne, C. L. Chakrabarti, D. C. Grégoire, M. Lamoureux, T. Ly, Mechanism of chloride interferences in atomic absorption spectrometry using a graphite furnace atomizer investigated by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry;

Part 1: Effect of magnesium chloride matrix and ascorbic acid chemical modifier on manganese, *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 371.

115. T. Kántor, Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods used for sample introduction in atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **43** (1988) 1299.

116. D. C. Gregoire, R. E. Sturgeon, Analyte transport efficiency with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **54** (1999) 773.

117. D. C. Gregoire, S. Al-Maawali, C. L. Chakrabarti, Use of Mg/Pd chemical modifiers for the determination of volatile elements by electrothermal vaporization ICP-MS: Effect on mass transport efficiency, *Spectrochim. Acta Part B* **47** (1992) 1123.

118. D. M. Hughes, C. L. Chakrabarti, D. M. Goltz, D. C. Gregoire, R. E. Sturgeon, J. P. Byrne, Seawater as a multi-component physical carrier for ETV-ICP-MS, *Spectrochim. Acta Part B* **50** (1995) 425.

119. C M. Sparks, J. A. Holcombe, T. L. Pinkston, Particle size distribution of sample transported from an electrothermal vaporizer to an inductively coupled plasma mass spectrometer, *Spectrochim. Acta Part B* **48** (1993) 1607.

120. P. Byrne, D. M. Hughes, C. L. Chakrabarti, D. C. Gregoire, Mechanism of volatilization of tungsten in the graphite-furnace investigated by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 913.

121. A. Martín-Esteban, B. Slowikowski, Electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS): a valuable tool for direct multielement determination in solid samples, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **33** (2003) 43.

122. C. J. Lord, Determination of trace metals in crude-oil by inductively coupled plasma mass spectrometry with microemulsion sample introduction, *Anal. Chem.* **63** (1991) 1594.
123. J. Wang, J. M. Carey, J. A. Caruso, Direct analysis of solid samples by eletrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **49** (1994) 193.
124. F. Vanhaecke, S. Boonen, L. Moens, R. Dams, Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of arsenic in standard reference materials of plant origin, *J. Anal. At. Spectrom.* **10** (1995) 81.
125. F. Vanhaecke, S. Boonen, L. Moens, R. Dams, Isotope dilution as a calibration method for solid sampling eletrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 125.
126. S. Boonen, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, Direct determination of Se and As in solid certified reference materials using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **51** (1996) 271.
127. C. C. Chery, H. Chassaing, L. Verbeeck, R. Cornelis, F. Vanhaecke, L. Moens, Detection and quantification of selenium in proteins by means of gel electrophoresis and electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **17** (2002) 576.
128. S. F. Chen, S. J. Jiang, Determination of arsenic, selenium and mercury in fish samples by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 673.
129. M-J. Liaw, S-J. Jiang, Y-C. Li, Determination of mercury in fish samples by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **52** (1997) 779.

130. V. Majidi, N. J. Miller-Ihli, Influence of graphite substrate on analytical signals in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **53** (1998) 965.
131. A. A. van Heuzen, T. Hoeska, B. van Wingerden, Precision and accuracy attainable with isotope dilution analysis applied to inductively coupled plasma mass spectrometry: theory and experiments, *J. Anal. At. Spectrom.* **4** (1989) 483.
132. D. Pozebon, V. L. Dressler, A. J. Curtius, Diluição isotópica em espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado, *Anais Assoc. Bras. Quim.* **47** (1998) 145.
133. *ICP-MS Training*, Perkin Elmer Corporation.
134. I. S. Begley, B. L. Sharp, Characterization and correction of instrumental bias in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry for accurate measurement of lead isotope ratios, *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 395.
135. A. Gray, J. G. Williams, A. T. Ince, M. Liezers, Noise sources in inductively coupled plasma mass spectrometry: an investigation of their importance to the precision of isotope ratio measurements, *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 1179.
136. C. J. Park, S. R. Park, S. R. Yang, M. S. Han, K. W. Lee, Determination of trace impurities in pure copper by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 641.
137. J. R. Garbarino, H. E. Taylor, Stable isotope dilution analysis of hydrologic samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* **59** (1987) 1568.

138. K. Chiba, I. Inamoto, M. Saeki, Application of isotope dilution analysis inductively coupled plasma mass spectrometry to the precise determination of silver and antimony in pure copper, *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 115.
139. J. D. Fasset, P. J. Paulsen, Isotope dilution mass spectrometry for accurate elemental analysis, *Anal. Chem.* **61** (1989) 643A.
140. E. S. Beary, P. J. Paulsen, J. D. Fasset, Sample preparation approaches for isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometric certification of reference materials, *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 1363.
141. J. P. V. Mota, M. R. F. de la Campa, J. I. G. Alonso, A. Sanz-Medel, Determination of cadmium in biological and environmental materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry: effect of flow sample introduction methods, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 113.
142. J. I. G. Alonso, F. Sena, P. Arbore, M. Betti, L. Koch, Determination of fission products and actinides in spent nuclear fuels by isotope dilution ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **10** (1995) 381.
143. F. Vanhaecke, G. de Wannemacker, L. Moens, R. Dams, C. Latkoczy, T. Prohaska, G. Stingeder, Dependence of detector dead time on analyte mass number in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 567.
144. S. R. Koirtyohann, Precise determination of isotopic ratios for some biologically significant elements by inductively coupled plasma mass spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* **49** (1994) 1305.
145. K. Chiba, I. Inamoto, M. Saeki, Application of isotope dilution analysis inductively coupled plasma mass spectrometry to the precise determination of silver and antimony in pure copper, *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 115.

146. T. Hirata, Lead isotopic analyses of NIST standard reference materials using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with a modified external correction method for mass discrimination effect, *Analyst* **121** (1996) 1407.
147. F. Vanhaecke, I. Gelaude, L. Moens, R. Adams, Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of Hg in sludge samples, *Anal. Chim. Acta* **383** (1999) 253.
148. M. E. Ketterer, M. J. Peters, P. J. Tisdale, Verification of a correction procedure for measurement of lead isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **6** (1991) 439.
149. M. F. Giné, *Espectrometria de massas com fonte de plasma*, CPG/CENA, Piracicaba, 1999.
150. D. Pozebon, V. L. Dressler, A. J. Curtius, Determination of volatile elements in biological materials by isotopic dilution ETV-ICP-MS after dissolution with tetramethylammonium hydroxide or acid digestion, *Talanta* **51** (2000) 903.
151. J. Turner, S. J. Hill, E. H. Evans, B. Fairman, C. S. J. Wolff, Accurate analysis of selenium in water and serum using ETV-ICP-MS with isotope dilution, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 743.
152. K. H. Lee, S. J. Jiang, H. W. Liu, Determination of mercury in urine by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 1227.
153. S. F. Chen, S. J. Jiang, Determination of cadmium, mercury and lead in soil samples by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 1113.

154. H. C. Liao, S. J. Jiang, Determination of cadmium, mercury and lead in coal fly ash by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **54** (1999) 1233.
155. C. Y. Ho, S. J. Jiang, Determination of Cr, Zn, Cd and Pb in milk powder by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **17** (2002) 688.
156. P. C. Li, S. J. Jiang, Electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Cr, Cu, Cd, Hg and Pb in rice flour, *Anal. Chim. Acta* **495** (2003) 143.
157. S. M. Maia, D. Pozebon, A. J. Curtius, Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and coal fly ash slurries using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution, *J. Anal. At. Spectrom.* **18** (2003) 330.
158. M. Tibi, K. G. Heumann, Isotope dilution mass spectrometry as a calibration method for the analysis of trace elements in powder samples by LA-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* **18** (2003) 1076.
159. L. F. Dias, T. D. Saint`Pierre, S. M. Maia, M. A. M. da Silva, V. L. A. Frescura, B. Welz, A. J. Curtius, Determination of arsenic, lead, selenium and tin in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using Ru as permanent modifier and NaCl as a carrier, *Spectrochim. Acta Part B* **57** (2002) 2003.
160. P. Heininger, J. Pelzer, R. Henrion, G. Henrion, Results of a complex round test with four river sediments, *Fresenius J. Anal. Chem.* **360** (1998) 344.
161. D. Pozebon, V. L. Dressler, A. J. Curtius, Study of interferences from Na and Cl using ETV-ICP-MS, *At. Spectrosc.* **19** (1998) 80.

162. N. J. Miller-Ihli, Automated ultrasonic mixing accessory for slurry sampling into a graphite furnace atomic absorption spectrometer, *J. Anal. At. Spectrom.* **4** (1989) 295.
163. M. Liva, R. Muñoz-Olivas, C. Cámara, Determination of Cd in sonicate slurries and leachates of biological and environmental materials by FI-CV-AAS, *Talanta* **51** (2000) 381.
164. G. Tao, Y. Fujikawa, M. Mitsui, R. Yamada, Determination of mercury in sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **17** (2002) 560.
165. M. A. Vieira, B. Welz, A. J. Curtius, Determination of arsenic in sediments, coal and fly ash slurries after ultrasonic treatment by hydride generation atomic absorption spectrometry and trapping in an iridium-treated graphite tube, *Spectrochim. Acta Part B* **57** (2002) 2057.
166. E. L. Seibert, Determinação de elementos traço em amostras de água do mar, sedimento, mexilhões e ostras da região costeira da Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil, por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado, Tese de Doutorado em Química Analítica – Departamento de Química, UFSC, 2001.

7. ANEXOS

Artigos publicados durante o doutorado sobre sedimentos:

L. F. Dias, T. D. Saint`Pierre, S. M. Maia, M. A. M. da Silva, V. L. A. Frescura, B. Welz, A. J. Curtius, Determination of arsenic, lead, selenium and tin in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using Ru as permanent modifier and NaCl as a carrier, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2003-2015.

M. B. O. Giacomelli, M. C. Lima, L. F. Dias, B. Welz, A. J. Curtius, Fractionation of Cd and Pb in BCR No. 601 sediment reference material following the BCR protocol for sequential extraction and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry using permanent modifiers, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1339-1343.

D. L. G. Borges, L. F. Dias, M. A. M. S. da Veiga, A. J. Curtius, Determination of cadmium in sediments and in sewage sludge by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using iridium as permanent modifier, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 291-296.

A. F. da Silva, L. F. Dias, T. D. Saint`Pierre, A. J. Curtius, B. Welz, Determination of Hg and Tl in environmental reference materials using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with permanganate as modifier and calibration against aqueous standards, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 344-349.

Artigos publicados ou submetidos durante o doutorado sobre outros assuntos:

T. D. Saint`Pierre, L. F. Dias, D. Pozebon, R. Q. Aucélio, A. J. Curtius, B. Welz, Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and emulsion sample introduction, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1991-2001.

T. D. Saint`Pierre, L. F. Dias, S. M. Maia, A. J. Curtius, Determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Tl in gasoline as emulsion by ETV-ICP-MS with analyte addition and isotope dilution calibration techniques, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 551-558.